Untersuchungen über die Sorption von Kobalt- und Nickelionen an wechselstromelektrolytisch erzeugtem Aluminiumhydroxid

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Hahn
aus Duisburg

1976

Untersuchungen über die Sorption von Kobalt- und Nickelionen an wechselstromelektrolytisch erzeugtem Aluminiumhydroxid

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Hahn
aus Duisburg

Untersuchungen über die Sorption von Kobalt- und Nickelionen an wechselstromelektrolytisch erzeugtem Aluminiumhydroxid

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Hahn

aus Duisburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Simon

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 21.4.76

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einführung	5
2.	Problemstellung	6
3.	Darstellung des Aluminiumhydroxids	7
	3.1 Fällung von Al-Salzlösungen mit CO_2-freier NaOH	7
	3.2 Aluminiumhydroxiddarstellung aus amalgamiertem Al-Blech	8
	3.3 Darstellung von $Al(OH)_3$ aus Al-Salzlösungen mit basischen Anionenaustauschern	9
	3.4 Elektrolytische Darstellung von $Al(OH)_3$ aus Aluminiumblechen unter Verwendung von Gleichstrom	10
	3.5 $Al(OH)_3$-Darstellung durch elektrolytische Zersetzung von Aluminiumpulver	14
	3.6 Elektrolytische Darstellung von $Al(OH)_3$ mit rechteckförmigem Wechselstrom aus Aluminiumblechelektroden	14
	3.7 Elektrolytische Darstellung des $Al(OH)_3$ aus rotierenden Al-Blechelektroden und sinusförmigem Wechselstrom	17
4.	Meßmethodik	20
	4.1 Wahl des Elektrolyten und seiner Konzentration	20
	4.2 Wahl des Meßbereichs	23
	4.3 Polarographische Bestimmung der Kobalt- und Nickelionen	26

Seite

4.4 Beschreibung der Meßanordnung und Durchführung der kinetischen Untersuchung 30

4.5 Gehaltsbestimmungen, Materialien und Lösungen 33

5. Versuchsreihen, Auswertung und Diskussion 34

5.1 Eigenschaften amorpher Aluminiumhydroxide 34

5.2 Kinetik der Sorption von Co^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen an Aluminiumhydroxid 50

5.2.1 Untersuchung der Sorptionskinetik des Kobaltions bei 20°C und konstanten pH-Werten 50

5.2.2 Beschreibung der Sorptionskinetik des Nickelions bei 20°C als autokatalytische Reaktion 59

5.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Kobaltsorptionsreaktion 74

5.2.4 Ableitung einer allgemeinen Form zur Berechnung und Interpretation von Sorptionskurven der Form $pH = f(a_{sorb.})$ 80

5.3 Oxidationshemmung von Co^{2+}-Ionen nach der Sorption an Aluminiumhydroxidoberflächen 94

6. Zusammenfassung 100

7. Literaturverzeichnis 104

8. Meßwerte, Tabellen 108

1. Einführung

Weite Bereiche von Wissenschaft und Technik sind mit der Erforschung und Anwendung von Grenzflächenphänomenen befaßt. Die aus der quantitativen Analytik eher als störend bekannten Wechselwirkungen zwischen gelösten und ungelösten Stoffen (Mitfällung, Adsorption, Einschluß) sind Voraussetzung für Methoden in der technischen und analytischen Chemie.

Anwendungen von Grenzflächenphänomenen im System fest/flüssig finden wir z.B. bei Ionenaustauschern, in der Färbetechnik, bei Elektrodenreaktionen, bei chromatographischen Trennverfahren, bei der synthetischen Darstellung von Proteinen und im Bereich der heterogenen Katalyse.

Das in dieser Arbeit näher untersuchte Adsorbens Aluminiumhydroxid ist wegen der großen Oberflächenausbildung und auf Grund der Eigenschaft Eiweiß (1) (Viren, Bakterien), Kationen und Anionen (2,3,4) (z.B. Phosphationen) zu sorbieren, für die Trink- und Abwasseraufbereitung interessant geworden. Da der Anteil des Oberflächenwassers am Trinkwasser gegenüber dem Grundwasser stetig zunimmt, werden Adsorptionssysteme für kleinste Mengen gelöster Stoffe, die bisher nur bei der Reinigung radioaktiver Abwässer eine Rolle spielten, auch für die Trinkwassergewinnung an Bedeutung zunehmen. In diesem Zusammenhang ist die Sorption der stark carzinogenen Co^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen an (5) geeigneten Adsorbentien besonders interessant.

Das Aluminiumhydroxid wird in dieser Arbeit analog der Begriffsbestimmung in (6) als Adsorbens bezeichnet. Das zu sorbierende Kation ist das jeweilige Adsorptiv, die gebundene (sorbierte) Form des Kations wird Adsorpt genannt und die Adsorptionsphase heißt

Adsorbat.

Adsorbens + Adsorptiv ⟶ Adsorbat (Adsorpt)

2. Problemstellung

In der vorangegangenen Diplomarbeit (7) wurde die Sorption von Co^{2+}-Ionen an amorphem Aluminiumhydroxid untersucht. Es wurde der Kationen- und Anioneneinfluß als auch der Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption genauer beschrieben. Dabei war interessant, daß die Fällungsbedingungen die Sorptionseigenschaften des Aluminiumhydroxids stark beeinflußten. Aggregationsgrad und Struktur des erzeugten Aluminiumhydroxids sind stark pH- und temperaturabhängig. Ein Aluminiumhydroxidgemisch gleicher Zusammensetzung läßt sich bei der üblichen Fällung eines Aluminiumsalzes mit einer Base schwerlich erwarten, weil während der Fällung durch die damit verbundene Variation des pH-Wertes Ordnungsvorgänge im Hydroxid ablaufen, die schwer reproduzierbar zu gestalten sind. Wenn die Fällung im pH-Intervall zwischen pH 4 und pH 6 erfolgt, ergibt sich bei der üblichen "Basezulaufmethode" ein gelartiges Hydroxidgemisch, da bei jedem Fällungs-pH-Wert ein unterschiedliches Hydroxid entsteht (8). Es wurde deshalb eine Darstellungsmethode gesucht, die ein reproduzierbares Fällungsprodukt gewährleisten sollte.

Am Beispiel der Sorption von Kobalt- und Nickelionen an Aluminiumhydroxid sollen durch geeignete Wahl der Parameter bestimmende Faktoren des Sorptionsmechanismus und der Sorptionsbindung ermittelt werden. Als Methode bot sich die Messung der zeit-, pH- und temperaturabhängigkeit der Kationensorption vom Zeitpunkt

nach dem Zusammenbringen der Reaktionspartner bis zu ca. 8 Stunden nach Reaktionsbeginn an.

Die vorliegende Arbeit beschreibt deshalb die verschiedenen Darstellungsmethoden des Adsorbens und führt dann in die zur Sorptionskinetik verwendete Meßmethodik ein. Ziel der Arbeit soll eine mathematische Beschreibung des Sorptionsverlaufs sein, die eine sinnvolle Interpretation des Reaktionsverlaufes an der Hydroxidoberfläche zuläßt.

3. Darstellung des Aluminiumhydroxids

3.1 Fällung von Al-Salzlösungen mit CO_2-freier NaOH

Es gibt eine große Zahl von Veröffentlichungen (9), die sich mit der Fällung von Aluminiumhydroxiden befassen. An Hand der recht unterschiedlichen und teilweise widersprüchlichen Ergebnisse wird deutlich, wie stark die Fällungsbedingungen Aggregationsgrad, Struktur und Sorptionsfähigkeit des Aluminiumhydroxids beeinflussen. Ein reproduzierbares Aluminiumhydroxid läßt sich nur dann erwarten, wenn Rührgeschwindigkeit, Temperatur, Geometrie des Fällungsgefäßes, Konzentration des Alsalzes und der Fremdsalze und die Fällungsgeschwindigkeit gleich groß sind. Um das zu veranschaulichen, wurden je 2 ml einer $2 \cdot 10^{-1}$ mol/l $Al(ClO_4)_3$-Lösung in je einem bei 20°C thermostatisierten Zentrifugenglas unter Inertgas (N_2) und gleichzeitigem Rühren gefällt. Der theoretische Basenzusatz wird errechnet und die Lösung vor der Fällung mit soviel Wasser verdünnt, daß das Volumen nach dem Basezusatz genau 10 ml beträgt. Der pH-Verlauf wird während der Fällung mittels Glaselektrode und pH-Meßgerät verfolgt. Der Basezulauf wird bei pH 7,00 abgebrochen. Probe 1 wurde in einem Zeitraum von

90 Minuten gefällt, Probe 2 in einem Zeitraum von 5 Minuten. 2 Stunden nach Fällungsbeginn wurde beiden Proben 2,5 ml $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$-Lösung zugesetzt. Nach 30 Minuten wurden beide Lösungen zentrifugiert und der Co^{2+}-Gehalt in beiden Lösungen polarographisch (7) bestimmt. In Probe 1 waren 21,5% Co^{2+} sorbiert und in Probe 2 25,3%. Dieses Ergebnis läßt auf eine, durch die Fällung bedingte, unterschiedliche Oberflächenstruktur der beiden Aluminiumhydroxide schließen. Auch die von Sonntag und Rödel vorgeschlagene pH-geregelte Fällung (10) mit Aluminaten und Aluminiumsalzen schließt starke lokale pH-Schwankungen, die zu unterschiedlichen Hydroxidgemischen führen können, nicht aus. Es wurde deshalb eine geeignetere Herstellungsmethode gesucht.

3.2 Aluminiumhydroxiddarstellung aus amalgamiertem Al-Blech

Aus amalgamiertem Aluminiumblech entsteht mit tridestilliertem Wasser ein kristallines, beim Einwirken von salzhaltigem Wasser ein amorphes Hydroxid. Da die Sorptionsfähigkeit für Fremdionen bei amorphen Hydroxiden größer ist als bei kristallinen Hydroxiden, soll hier nur nach Darstellungen für amorphe Aluminiumhydroxide gesucht werden. Bei der Darstellung eines amorphen Hydroxids aus amalgamiertem Al-Blech und einer 0,1 mol/l NaCl-Lösung war während der Hydroxidbildung eine deutliche pH-Wertsteigerung von pH 7 bis auf pH 11 zu beobachten (Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß bei der Bildung von kristallinem $Al(OH)_3$ aus tridestilliertem H_2O und amalgamiertem Al-Blech keine pH-Wertänderung in der Lösung beobachtet wurde.). Da die Beschaffenheit des Hydroxids stark von seinem Bildungs-pH-Wert abhängt (8), ist bei dieser Art der Darstellung ein Hydroxid mit hohen Bayeritanteilen zu erwarten. Es

wurde deshalb eine Versuchsanordnung entwickelt, die die pH-Wertsteigerung in der Lösung kompensierte.

Al-Blech p.a. von Merck wurde in einem Exsiccator über P_2O_5 mit Quecksilber in Berührung gebracht, da bereits die Luftfeuchte mit amalgamiertem Aluminium faserartige Hydroxide mit Böhmitstruktur bildet (11). Da Sauerstoff die Hydroxidbildung katalysiert, wird der Exsiccator mit N_2 (leichte Erwärmung beschleunigt die Amalgamierung erheblich) gefüllt. Das Blech wurde nach ca. 2 Tagen auf ein Glasrohr gekrümmt, das mit 10 U/sec in einer 0,1 mol/l NaCl-Lösung rotiert, um somit lokale pH-Wertsteigerungen weitgehend auszuschließen. Der steigende pH-Wert in der Lösung wurde mit einer Einstabmeßkette vom Typ H 52 von Schott und einem Knick-Präzisions-pH-Meter gemessen und durch stetige Zugabe von n/10 HCl aus einer Kolbenbürette bei dem pH-Wert 6,50 $\pm$0,05 pH konstant gehalten. Die Darstellung wurde in einem bei 20°C thermostatisierten Gefäß durchgeführt. Man erhält so ein amorphes Aluminiumhydroxid, das jedoch leicht mit Quecksilber verunreinigt ist, wie eine qualitative Analyse des Hydroxids ergab. Außerdem ist die Bildungsgeschwindigkeit des Hydroxids zu klein. Dadurch erhält man ein nicht einheitlich gealtertes Hydroxidgemisch, das für die Sorptionsversuche nicht geeignet ist.

3.3 Darstellung von $Al(OH)_3$ aus Al-Salzlösungen mit basischen Anionenaustauschern

Die beabsichtigte Untersuchung der Sorption von Kationen an $Al(OH)_3$, ließ ein zunächst kationenfreies Aluminiumhydroxid wünschenswert erscheinen, da Kationen die Sorption in erheblichem Umfang beeinflussen können (7). Es wurde deshalb aus einer 0,1 mol/l $AlCl_3$-Lösung und einem gekörnten Dowex Anionenaustauscherharz p.a. der

Serva Chemie eine Mischung hergestellt, die in einem thermostatisiertem Gefäß unter Inertgas (N_2) gerührt wurde. Es entstand ein kristallines Produkt, das zur Sorption nicht geeignet erschien. Obwohl der pH-Wert in der Lösung bei pH 5 lag, erhielt man kein amorphes Hydroxid, weil für den Grad der Kristallinität der pH-Wert am Bildungsort entscheidend ist. Da die OH^--Konzentration an der Harzoberfläche prinzipbedingt recht hoch ist, ist der große kristalline Anteil im erhaltenen Hydroxid erklärlich. Das so erzeugte Aluminiumhydroxid scheidet somit für weitere Untersuchungen aus.

3.4 Elektrolytische Darstellung von $Al(OH)_3$ aus Aluminiumblechen unter Verwendung von Gleichstrom

Seit einiger Zeit (12) ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Salzlösungen zwischen zwei Aluminiumelektroden, die anodisch gebildeten Al^{3+}-Ionen mit den in äquivalenter Menge an der Kathode entstehenden OH^--Ionen ein Aluminiumhydroxidgel bilden. In der Literatur beruhen die Darstellungen von Aluminiumhydroxiden gerade mit spezifischer Struktur oder mit spezifischen Eigenschaften oftmals auf dem Prinzip der Elektrolyse (13, 14,15).

Bei qualitativen Vorversuchen wurde deutlich, daß in dem Maße, wie die Salzkonzentration im Elektrolysegefäß abnimmt, der Hydroxidniederschlag zunehmend kristallin wird. Außerdem wurde bei kleinerem Salzgehalt der Widerstand zwischen den Elektroden größer, wobei sich natürlich die Dauer der Elektrolyse verlängerte. Bemerkenswert war, daß ebenso wie bei der Darstellung aus amalgamiertem Aluminium, während der Elektrolyse eine starke pH-Wertsteigerung stattfand. Dieser pH-Effekt wurde bereits von Kohlschütter (16) beschrieben und durch die Zugabe eines NH_4Cl-Puffers während der

Elektrolyse unterdrückt. Da das NH_4Cl oder andere Puffersysteme elektrolytisch nicht unbedingt reversibel reagieren und außerdem die Kinetik des anschließenden Sorptionsvorganges beeinflussen können, wurde der pH-Effekt in dieser Arbeit durch kontinuierliche Säurezugabe unterdrückt. Das Säureanion war stets identisch mit dem Elektrolytanion.

Um den nicht näher beschriebenen pH-Effekt zu lokalisieren und interpretierbar zu machen wurde der Kathodenraum vom Anodenraum getrennt. Beide Elektrolysezellen wurden durch ein mit Agar Agar gefülltes U-Rohr, das durch zwei G 4-Fritten verschlossen wurde, strommäßig verbunden. Voraussetzung für diesen und alle anderen Elektrolyseversuche ist ein völlig O_2-freier Elektrolyt, da durch die elektrochemische Reduktion des aus der Luft kontinuierlich eingeführten Sauerstoffs, kathodisch ebenfalls eine pH-Wertsteigerung nach folgender Gleichung

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$ erfolgt.

Nach einer Elektrolysendauer von nur einer Minute (Stromdichte ca. 0,02 A/cm^2) mißt man im Kathodenraum pH 9,8 und im Anodenraum sank der Ausgangs-pH-Wert auf pH 6,0. Die Fällung des Hydroxids trat erst bei der anschließenden Vermischung von Kathoden- und Anodenelektrolyt auf. Es ergab sich ein pH-Wert von 8,5.

An der Kathode werden also die H^+-Ionen zu Wasserstoff reduziert. Durch die fortlaufende Nachdissoziation des H^+ aus H_2O wird die Lösung durch den entstehenden OH^--Überschuß basisch reagieren. An der Anode geht das Aluminium als Al^{3+} in Lösung. Der pH-Effekt an der Anode ist erklärbar durch teilweise Hydrolyse zu $Al(OH)_{3-x}$.

Bei "100%iger" Hydrolyse müßte die OH^--Ionenkonzentration im Kathodenraum der H^+-Ionenkonzentration im Anodenraum entsprechen. Bei nicht vollständiger Hydrolyse wäre zwar eine Differenz zwischen den Konzentrationen zu erwarten, doch müßte nach der Durchmischung von Anoden- und Kathodenelektrolyt wieder der ursprüngliche pH-Wert 7,0 erreicht werden. Der hier jedoch gemessene pH-Wert von 8,5 ist z.B. durch einen teilweisen Ersatz der OH^- im Hydroxid durch andere Anionen zu erklären. Auch die pH-Effekte bei den anderen Darstellungen des Aluminiumhydroxids würden auf diese Weise eine einfache Deutung erhalten. Die bei allen Alterungsprozessen von Aluminiumhydroxiden beobachtete pH-Wertverringerung (bis 3 Monate anhaltend), fände als Umkehrung dieser Austauschreaktion eine analoge Erklärung. Unter der Annahme eines gesicherten Hydrolyseproduktes (17) des Aluminiums ergibt sich folgendes Reaktionsschema, das exemplarisch für Gleich- und Wechselstromelektrolysen des Aluminiums ist. Zum Beispiel $NaClO_4$:

Kathode:

$$6H_2O + 6e^- \rightleftharpoons 3H_2\uparrow + 6OH^- \quad \text{(stark basisch)}$$

Anode:

$$2\,Al \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 6e^-$$

$$2Al^{3+} + 12H_2O \rightleftharpoons Al_2(H_2O)_{10}(OH^-)_2^{4+} + 2H^+ \quad \text{(schwach sauer)}$$

Vermischung (entspricht der Elektrolyse ohne Elektrodentrennung:

1. Wenn die Lösung neutral bleibt müßte $Al(OH)_3$ entstehen.

$$Al_2(H_2O)_{10}(OH^-)_2^{4+} + 2H^+ + 6OH^- + nClO_4^- \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 12H_2O + nClO_4^-$$

2. Wenn der pH^+-Wert sinkt, müßte Anionenaustausch erfolgen.

$$Al_2(H_2O)_{10}(OH^-)_2^{4+} + 2H^+ + 6OH^- + nClO_4 \rightleftharpoons 2OH^- + 2Al(OH)_2ClO_4 + 12H_2O + (n-2)ClO_4$$

Auf Grund dieser Beobachtung wurde eine Elektrolysiervorrichtung gewählt, die als Anode ein auf einem Glaszylinder gebogenes Aluminiumblech enthielt, das mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 5 U/sec in einer 0,1 mol/l NaCl-Lösung rotierte. Als Kathode wurden zwei gegenüberliegende, gleich große Platinelektroden verwendet. Die Elektrolyse fand unter N_2-Atmosphäre in einem bei 20°C thermostatisiertem Glasmantelgefäß statt.

Bei einer Stromdichte von 0,01 A/cm^2 wurde die Elektrolyse durchgeführt, wobei versucht wurde, mit einem pH-Meßgerät und einer entsprechenden Einstabmeßkette den pH-Wert durch ständigen Säurezulauf konstant zu halten. Dabei erwies sich die Abschirmung der Einstabmeßkette als schwierig, da das Feld des Elektrolysestroms einen so engmaschigen, geerdeten Faradayschen Käfig um die Elektrode notwendig machte, daß durch Diffusionsverzögerungen die pH-Messung verfälscht wurde. Außerdem hatte das System hinsichtlich seiner Variationsbreite einen entscheidenden Nachteil gegenüber den noch zu beschreibenden wechselstromelektrischen Anordnungen. Da die OH^--Ionen nur an der Kathode "entstehen", herrschte zwischen den Elektroden ein erhebliches Gefälle der OH^--Ionenkonzentration. Die eigentliche Hydroxidbildung findet dann zwischen den Elektroden statt, sodaß die lokale OH^-- und Al^{3+}-Konzentrationen von der Rührgeschwindigkeit und der Geometrie des Elektrolysegefäßes abhängen. Da schwankende OH^--Ionenkonzentration Hydroxide unterschiedlicher Struktur und Sorptionsfähigkeit ergeben, wurde eine Verbesserung der Darstellung gesucht, die diesen Nachteil ausschloß.

3.5 $Al(OH)_3$-Darstellung durch elektrolytische Zersetzung von Aluminiumpulver

Um das OH^--Konzentrationsgefälle zu verringern, wurde die Elektrolyse in einer als Anode geschalteten Platinschale durchgeführt. Die Schale war mit 0,1 mol/l $NaClO_4$-Lösung gefüllt. Als Kathode diente ein Platintiegel, der in die Lösung eintauchte. Mit einem Magnetrührer wurde das in die Lösung eingetragene Aluminiumpulver als "mobile Elektrode" quasihomogen verteilt. Die zu erzeugende Menge Aluminiumhydroxid konnte jeweils über die vorgegebene Menge Al-Pulver festgelegt werden. Das zufällig die Anode treffende Aluminiumpartikelchen wurde zu Aluminiumhydroxid elektrolysiert. Alle anderen Versuchsbedingungen waren mit den in 3.4 beschriebenen identisch. Leider verlief die Elektrolyse nicht vollständig. Man erhielt ein graues, von Restaluminium durchsetztes Hydroxid, da die Aluminiumpartikel schließlich von einer elektrisch isolierenden Hydroxidhaut überzogen sind, die einen vollständigen Umsatz an der Pt-Schale verhinderte. Der auch hier wieder beobachtete pH-Wertanstieg lag in der Größenordnung wie bei den unter 3.2 und 3.4 beschriebenen Darstellungsmethoden.

3.6 Elektrolytische Darstellung von $Al(OH)_3$ mit rechteckförmigem Wechselstrom aus Aluminiumblechelektroden

Um das störende OH^--Ionenkonzentrationsgefälle zwischen den Elektroden zu vermeiden, mußte ein prinzipiell anderer Versuchsaufbau gewählt werden. Es wurde eine Anordnung entwickelt, bei der die OH^-- und Al^{3+}-Ionen am gleichen Ort entstehen, sodaß die Fällung des Hydroxids nicht mehr zwischen, sondern praktisch auf der Elektrodenoberfläche erfolgt. Als geeignete Elektrolysezelle bot sich eine Anordnung an, bei der die Polarität der

Al-Elektroden (Abb. 1) mit Hilfe eines rotierenden Kollektors periodisch geändert wird. Die beiden Al-Blechhälften, die auf einen Glaszylinder aufgekrümmt wurden, waren sowohl Anode als auch Kathode, wobei die Umpolungsfrequenz durch die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers vorgegeben war. Diese Elektrode wurde in die bereits unter 3.2 beschriebene Darstellungsanordnung eingebaut. Die Anlage wurde mit Gleichstrom beschickt. Durch die Rotation der Elektrode wurde an beiden Elektrodenhälften ein $Al(OH)_3$-Niederschlag erzeugt, dessen Menge aus dem Stromdurchgang durch ein vorgeschaltetes Kupfercoulometer berechnet werden konnte. Ein kleiner, aber konstanter Stromverlustfaktor ergab sich aus der stets gleichzeitig während der Elektrolyse ablaufenden Zersetzung des Wassers. Das an der rotierenden Doppelelektrode entstehende $Al(OH)_3$ wurde durch die Fliehkraft in die Lösung geschleudert, sodaß es die Diffusionsvorgänge in Elektrodennähe nicht störte.

Wegen des Abrißfunkens beim Umpolen der Stromrichtung mußte der Kollektor abgeschirmt werden, weil die pH-Wertmessung davon unkontrollierbar beeinflußt wurde. Es erwies sich jedoch als ein Nachteil dieser Darstellungsanordnung, daß das elektrische Feld zwischen den beiden Elektrodenhälften inhomogen war, bzw. die Stromdichte nicht gleichmäßig über die Elektrodenoberfläche verteilt war. Im Bereich des kleinsten Elektrolytwiderstandes zwischen den Elektroden (Abb.1: Kritische Stelle), war der Ladungsdurchtritt am größten, was sich eindeutig aus der ungleichmäßigen Materialabnahme an der Elektrodenoberfläche ergab. An den Blechrändern entstand also pro Zeiteinheit das meiste Aluminiumhydroxid. Da auch diese Darstellung wie die vorangegangenen (3.2, 3.4, 3.5) mit einem starken pH-Wertanstieg während der Elektrolyse verbunden war, muß die OH^--Io-

nendichte an den Elektrodenrändern am größten gewesen sein. Das bedeutet nach Sonntag (8) und Pohl (18) jedoch, daß auf der Elektrodenoberfläche unterschiedliche Hydroxide entstehen, da die Struktur des Niederschlages stark vom pH-Wert abhängt.

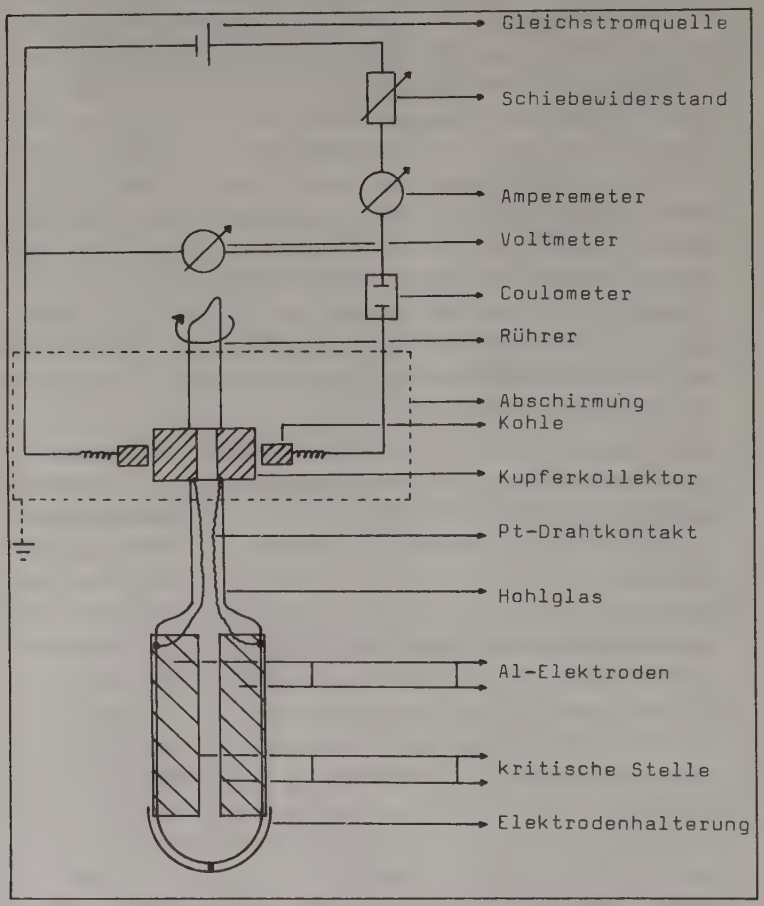


Abb. 1: Al-Elektroden für rechteckförmigen Wechselstrom

3.7 Elektrolytische Darstellung des $Al(OH)_3$ aus rotierenden Al-Blechelektroden und sinusförmigem Wechselstrom

Der große pH-Wertanstieg an der Elektrodenoberfläche setzt für die Darstellung gleichartiger Hydroxide gleiche Stromdichten an der Elektrode voraus. Es wurde deshalb eine Darstellungsanordnung gewählt, in der zwei mit sinusförmigem Wechselstrom (50 Hz) gespeiste Aluminiumelektroden mit 5 U/sec rotieren (Abb. 2). Die bei 20°C thermostatisierte Elektrolysezelle ist CO_2-frei. Die Elektroden aus Al-Blech p.a. von Merck sind auf zwei Glaszylinder aufgekrümmt und haben über innen geführte Pt-Drähte Stromkontakt mit den Kupferzylindern, von denen der Strom über zwei Kohlebürsten abgenommen wird. Um die Gesamtstromdichte unabhängig von der Eintauchtiefe vorgeben zu können, wurde der Ladungsdurchgang (und damit die reaktionsfähige Elektrodenoberfläche) auf die zwei schraffiert eingezeichneten Fenster begrenzt (Abb. 2). Mit einem Gemisch aus Uhukleber : Aceton = 1 : 3 wurde die Rückseite der Elektrode lackiert und auf der dem Elektrolyten zugewandten Seite ein Fenster von je 36 cm^2 von der Lackierung ausgenommen. Die Lackierung wurde bei 110°C 15 Minuten getrocknet. Bei einer über einen Schiebewiderstand vorgewählten Stromstärke von 0,72 A ergab sich so eine konstante Stromdichte i = 0,02 A/cm^2 für die gesamte Elektrolysedauer.

Der pH-Wertanstieg während der Elektrolyse wurde mit einer Einstabmeßkette Typ H-T-A-51 und dem Metrohm-Präzisions-pH-Meter Typ E 510 gemessen. Der Ist-pH-Wert wurde stetig an einen Soll-pH-Wert mit Hilfe des Combi-Titrators-30 von Metrohm durch die entsprechende Säurezugabe angeglichen. Der Combi-Titrator ermöglicht

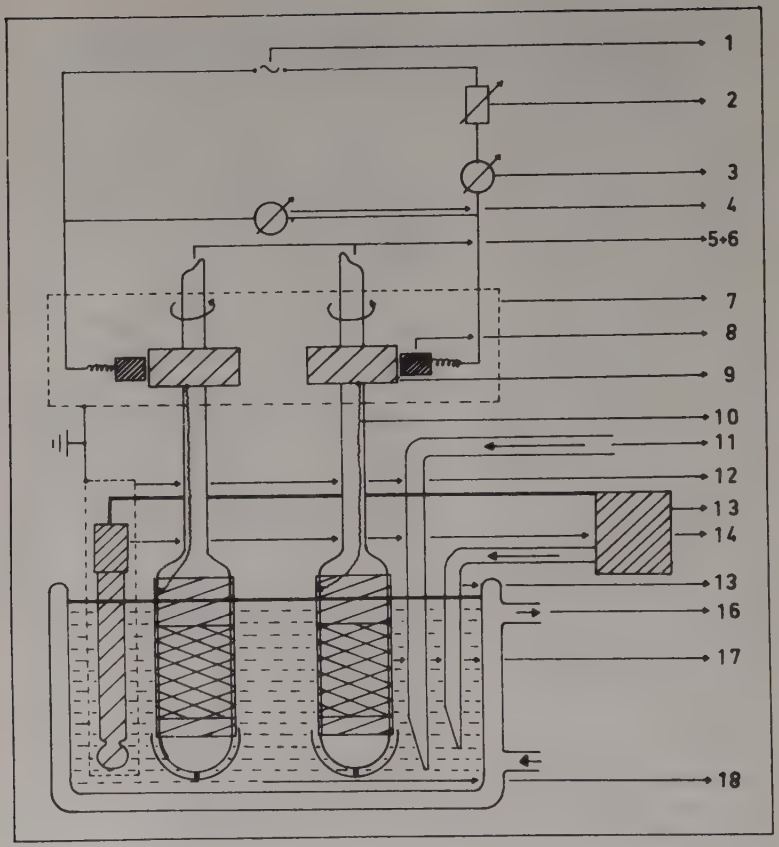


Abb. 2 Schematische Darstellung der Wechselstromelektrolysierzelle zur Erzeugung von $Al(OH)_3$

1. Wechselstromquelle, 2. Schiebewiderstand, 3. Amperemeter, 4. Voltmeter, 5. und 6. Rührer, 7. Faradaykäfig, 8. Kohle, 9. Kupferschleifring, 10. Pt-Kontakt, 11. N_2-Zufuhr, 12. Faradaykäfig, 13. Combi-Titrator, 14. Einstabmeßkette, 15. Säurezulauf, 16. thermostat. Zelle, 17. Al-Elektrodenfenster, 18. Elektrolytlösung

unter anderem die Konstanthaltung des pH-Wertes (Regelung) mit Aufzeichnung der dazu verbrauchten, automatisch zugegebenen Säure- oder Basemenge. Es war somit möglich die freiwerdende OH^--Ionenmenge (verschwindende H^+-Ionenkonzentration) während des gesamten Elektrolysevorgangs über den Verbrauch an äquivalenter Säuremenge zu verfolgen.

Als Abschirmung der Einstabmeßkette wurde ein lackiertes Kupfernetz mit einer Maschenweite von ca. 1 mm^2 gewählt. Diese Maschenweite ermöglichte den ungehinderten Lösungsmitteldurchfluß und eine ausreichende Abschirmung vom Elektrolysefeld.

Der Vorteil der wechelstromelektrolytischen Erzeugung mit hoher Frequenz liegt in der weitgehenden Unterdrükkung von Migrationseffekten an der Elektrodenoberfläche. Infolge des schnell wechselnden Feldes überlagert sich der Bewegung der Ionen lediglich eine entsprechende Oszillation. Der Ionentransport an die rotierenden Elektroden wird deshalb nur durch die Diffusion bestimmt. Da Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Frequenz, pH-Wert und Stromdichte konstant sind, erhält man konstante Konzentrationsverhältnisse an der Elektrodenoberfläche, die zu reproduzierbaren Hydroxiden führen. Verarmungs- oder Anreicherungseffekte der Gleichstromelektrolyse in Elektrodennähe werden bei der Wechselstromelektrolyse prinzipbedingt unterdrückt.

Bei einem Elektrolysedurchgang von 118 Minuten Dauer ($\pm$ 1,5%) wurden mit dieser Darstellungsmethode jeweils 525 ml 0,025 mol/l $Al(OH)_3$ bei 20°C und pH 6,30 hergestellt. Die Stromdichte betrug 20 mA/cm^2 und die Frequenz 50 Hz.

Die Gehaltsbestimmung an $Al(OH)_3$ erfolgte komplexometrisch. 20 ml der Suspension wurden mit 5 Tropfen kon-

zentrierter HCl heiß gelöst, mit 10 ml 0,1 mol/l Komplexon versetzt und mit $NaCH_3COO$ auf pH 5,5 abgestumpft. Mit 0,1 mol/l $ZnSO_4$-Lösung wurde gegen Xylenolorange das nicht gebundene Komplexon zurücktitriert.

4. Meßmethodik

4.1 Wahl des Elektrolyten und seiner Konzentration

Bei der Auswahl des für die Darstellung des $Al(OH)_3$ günstigsten Elektrolyten müssen die direkten Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und Elektrode weitgehend ausgeschlossen werden, sofern dadurch zusätzliche irreversible Reaktionen ablaufen. Als geeignete Kationen boten sich die Alkaliionen an, die anodisch nicht oxidierbar sind. Wegen des negativeren Redoxpotentials der Alkaliionen wird kathodisch die Wasserstoffbildung begünstigt, sodaß Alkaliionen an der Elektrolyse nicht beteiligt sind.

Da die Sorptionsreaktion des Co^{2+}-Ions an das Aluminiumhydroxid bei verschiedenen pH-Werten den Zusatz einer Base erfordert, bot sich als Basekation das mit dem Elektrolytkation identische Ion an. Als geeignetes Kation erwies sich das Na^+-Ion. Es ist einerseits in den meisten bekannten Salzverbindungen gut löslich, anderseits ließ sich die benötigte CO_2-freie NaOH leicht aus N_2-gesättigtem, dreifach destilliertem Wasser und metallischem Natrium herstellen.

Bei Elektrolyseversuchen mit Cl^- als Anion (NaCl-Elektrolyt) wurde eine starke Versalzung der Elektroden festgestellt. Da Cl^- an der Anode zu Chlor oxidiert werden kann, ist die direkte Reaktion des Cl mit dem Aluminium nicht auszuschließen
($2\,Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-/E_o = +1{,}36$ V).

Erst im nachfolgenden Schritt würde das gebildete $AlCl_3$ mit dem OH^- zu $Al(OH)_3$ reagieren. Zusätzlich wäre der direkte Reaktionsschritt von Al^{3+} und 3 OH^- an der Anode denkbar. Daß durch den Elektrolysestrom eine Oxidation der Halogenidionen stattfindet, konnte auch durch Elektrolyse mit J^- bzw. Br^- als Anion nachgewiesen werden. Nach beendeter Elektrolyse konnten Jod und Brom in der Lösung eindeutig qualitativ nachgewiesen werden. Bei dem NO_3^--Anion findet während der Elektrolyse kathodisch eine Reduktion über alle Zwischenstufen mit kleineren Oxidationszahlen bis zum NH_3 statt, das eindeutig nachweisbar war. Auf Grund dieser Ergebnisse schieden die Halogenide und das NO_3^--Ion für die weiteren Untersuchungen als geeignete Anionen aus, da bei Sorptionsmessungen an Hydroxiden möglichst nur ein Fremdsalz mit bekannter Konzentration anwesend sein sollte. Die durch die Elektrolyse zusätzlich entstehenden Fremdionen können den anschließenden Sorptionsvorgang meßbar beeinflussen.

Von der Wasserzersetzung ist SO_4^{2-} als reversibles, d.h. durch die Elektrolyse nicht veränderbares Anion, bekannt. Die elektrolytische Hydroxiderzeugung in einer Na_2SO_4-Lösung gelang jedoch nur mit Gleichstrom, der wegen der unter 3.4 und 3.5 geschilderten Nachteile für die Hydroxiddarstellung ausgeschlossen wurde. Bei der Elektrolyse mit sinusförmigem Wechselstrom aus der gleichen Na_2SO_4-Lösung unterblieb die Hydroxidbildung wegen einer Elektrodenpassivierung völlig.

Als unter allen für die Darstellung und Sorption wesentlichen Gesichtspunkten geeignetes Anion erwies sich schließlich das dem SO_4^{2-}-Ion strukturgleiche ClO_4^--Anion (19). Da das ClO_4^- nur einfach negativ geladen ist, sind eventuelle Konkurrenzreaktionen zwischen OH^- und ClO_4^- bei der Sorption leichter abzuschätzen als

beim SO_4^{2-}-Ion. Die qualitativen Analysen des Elektrolyten waren nach der Elektrolyse sowohl für ClO^-, ClO_3^-, als auch Cl^- negativ, sodaß elektrolytische Beständigkeit angenommen werden darf. Eine anodische Oxidation über die Oxidationsstufe +7 ist nicht denkbar und kathodische Reduktionen sind auch an Hg-Tropfelektroden nachweislich nicht zu erzielen (20). Außerdem erweist sich die geringe Neigung des ClO_4^--Ions zur Komplexbildung für die anschließende Sorption von Metallkationen als vorteilhaft, da zusätzliche Reaktionen des Adsorptivs mit dem Elektrolyten die Deutung des Reaktionsablaufes unnötig erschweren würden. Ein weiterer Vorteil des ClO_4^--Ions ist seine geringe Hydratation. Da das Solvens auf den Sorptionsvorgang (Geschwindigkeit und Bindung) Einfluß haben kann, ist es sinnvoll ein Elektrolytanion zu wählen, das die Nahstruktur des Wassers so gering wie möglich beeinflußt.

Es ist bekannt, daß der Koagulationspunkt für das $Al(OH)_3$ sich in der Reihe SO_4^{2-}, Cl^-, ClO_4^- zu höheren pH-Werten verschiebt (7,16,21). Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration verschiebt dabei den Koagulationspunkt zu niederen pH-Werten (7). Da eine pH-abhängige Sorption von Co^{2+}-Ionen oberhalb von pH 6,2 beginnt (7), wurde die $NaClO_4$-Konzentration des Elektrolyten mit 0,25 mol/l so festgelegt, daß das stets bei pH 6,30 elektrolytisch hergestellte $Al(OH)_3$ klar zentrifugierbar war.

Außerdem empfiehlt es sich bei allen kinetischen Messungen einen beträchtlichen Überschuß eines "inerten" Salzes, hier $NaClO_4$, zuzusetzen, um durch konstante Ionenstärke während der kinetischen Messung den "primären kinetischen Salzeffekt" auszuschalten. Die Adsorption des Co^{2+}-Ions würde in elektrolytfreier Lösung eine Verringerung der Gesamtionenstärke bewirken,

die nach Brönstedt und vielen experimentellen Bestätigungen eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten bewirkt. Da bei den kinetischen Messungen der Co^{2+}-Sorption vorgelagerte Ionenreaktionen wahrscheinlich sind, muß die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Elektrolytkonzentration durch ausreichende Inertsalzzugabe vermieden werden.

4.2 Wahl des Meßbereichs

Die untere Grenze des pH-Intervalls war mit pH 6,30 durch die elektrolytische Darstellung vorgegeben. Da Co^{2+}-Ionen bei der pH-Werterhöhung sowohl als Hydroxide als auch in der Form von basischen Salzen ausfallen (22), mußte als obere Grenze ein pH-Wert gesetzt werden, bei dem eine Fällung von Kobalthydroxiden und Salzen mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte.

Da die Angaben über das Löslichkeitsprodukt des Kobalthydroxids stark schwanken, wurde es polarographisch bestimmt. Eine mit N_2 gesättigte $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$-Lösung wurde mit mehreren sauerstofffreien Na(OH)-Lösungen zur Fällung gebracht, deren NaOH-Konzentrationen dem Zweifachen der Kobaltkonzentration entsprach. Dabei wurden die Co^{2+}-Lösungen in die Natronlauge eingetropft und anschließend zentrifugiert. In der überstehenden Lösung wurde der pH-Wert gemessen. Ein aliquoter Teil wurde mit NH_4Cl versetzt und gegen eine Eichlösung von $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$ + NH_4Cl polarographisch vermessen. Bei einem pH-Wert von 9,13 erhielt man eine Co^{2+}-Ionenkonzentration von 1,95 10^{-5} mol/l. Unter Vernachlässigung einer Aktivitätskorrektur bei $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l $NaClO_4$ Ionengesamtkonzentration ergibt sich die OH^--Ionenkonzentration zu $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ mol/l und $L_{Co(OH)_2(20^oC)} = 3{,}55 \cdot 10^{-15}$ $mol^3\ l^3$. Co^{2+}-Ionen können also meßbar (1 %) ab pH 8,24 als Hydroxid gefällt werden.

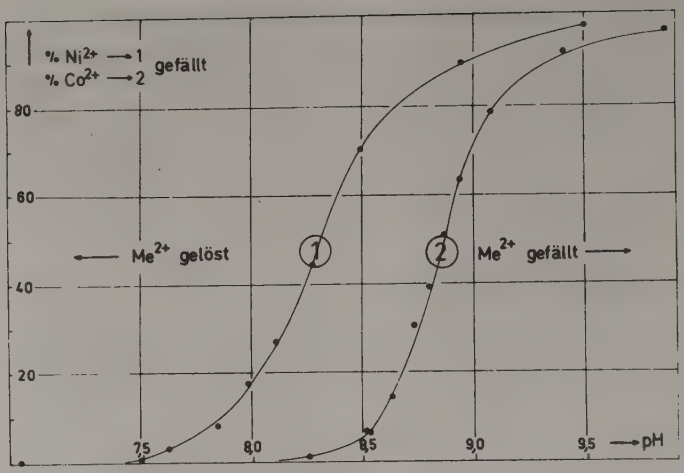


Abb. 3 Fällungstitration von Co^{2+}- und Ni^{2+}-Salzen

Fällungsmittel: CO_2-freie NaOH, Konzentrationen: 10^{-3} mol/l $Co(ClO_4)_2$- bzw. $Ni(ClO_4)_2$-Lösung, Fremdelektrolyt: 0,2 mol/l $NaClO_4$, Temperatur: 20°C, Inertgas: N_2

$Co(OH)_2$ entsteht jedoch nur dann ohne Beimengung von basischen Salzen, wenn ein Überschuß von OH^--Ionen während der Fällung vorhanden ist. Bei der beschriebenen Sorptionsmeßmethode ist jedoch die Bildung basischer Salze nicht auszuschließen, da sowohl Anionen als auch Kobaltionen jeweils im Überschuß zu den OH^--Ionen vorhanden sind (22). Da auch die Elektrolytkonzentration von 0,2 mol/l $NaClO_4$ im Meßgefäß den Fällungs-pH-Wert verändert, wurde Kobalthydroxid unter Versuchsbedingungen (gleiche Temperatur, gleiche Ionenstärke des Elektrolyten, gleiche Konzentration an Co^{2+}-Ionen) in Abwesenheit des Adsorbens gefällt. Die Restmenge an gelösten Co^{2+}-Ionen wurde polarographisch bestimmt. Es ergab sich die in Abb. 3 gezeigte Fällungskurve. Die grüne Farbe

des ausgefällten Hydroxids läßt eindeutig auf die Beimengung basischer Hydroxide schließen (22). Diese Annahme wird außerdem durch die Beobachtung gestützt, daß für die jeweils gefällte Kobalthydroxidmenge ein Unterschuß an OH^--Ionen benötigt wurde. Tabelle 1 zeigt, daß der theoretisch geforderte OH^--Verbrauch von zwei OH^--Ionen auf ein Co^{2+}-Ion stets unterschritten wurde. Die Differenz zum theoretischen Verbrauch kann durch den Einbau von ClO_4-Ionen in das Hydroxid erklärt werden.

Tabelle 1 (ermittelt aus den Titrationswerten in Abb. 3)

pH	OH^--Ionen/Co^{2+}-Ion
8,81	1,62
8,88	1,57
8,95	1,52
8,09	1,45
9,42	1,43
10,26	1,51
10,63	1,62

Aus Abb. 3 und $L_{Co(OH)_2} = 3{,}3 \cdot 10^{-15}$ mol^3/l^3 ist ersichtlich, daß eine direkte Hydroxid- oder Salzbildung durch OH^--Zugabe unterhalb von pH 7,60 mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Als Sorptionsbereich wurde deshalb das pH-Intervall pH 6,30 - pH 7,60 gewählt. Für die in 5.2.2 beschriebenen Sorptionsversuche mit Nickelionen bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wurde das Löslichkeitsprodukt für $Ni(OH)_2$ nach der oben beschriebenen Methode polarographisch zu $4{,}5 \cdot 10^{-14}$ mol^3/l^3 bestimmt. Auch die versuchsanaloge Fällung einer 10^{-3} molaren Nickellösung mit NaOH (Abb. 3) ergab keine meßbare Hydroxidfällung bis zum pH-Wert 7,5. Sorptionskinetische Messungen im pH-Bereich 6,3 bis 7,1 können folglich mit Nickelionen unter Ausschluß einer direkten Hydroxidfällung durchgeführt werden.

4.3 Polarographische Bestimmung der Kobalt- und Nickelionen

Die Darstellung des zeitlichen Sorptionsablaufs erfordert eine große Zahl von Einzelmessungen der jeweiligen Restkonzentrationen zu den entsprechenden Zeiten. Als schnelle, genaue und aufwandarme Meßmethode zur Bestimmung kleiner Ionenkonzentrationen bot sich die Polarographie an. Das auf den grundlegenden Untersuchungen von J. Heyrovski (23) beruhende Meßprinzip der klassischen Polarographie soll hier nur kurz beschrieben werden.

Zwischen eine Quecksilbertropfkathode und eine Bezugselektrode mit konstantem Potential wird eine von -0,4 V bis +3,0 V stetig steigende Gleichspannung angelegt. Reduzierbare Ionen, z.B. Co^{2+}, werden beim Erreichen ihrer Abscheidungsspannung an der Hg-Tropfkathode reduziert. Der Ladungsdurchtritt bewirkt einen Strom, der von dem Polarographen registriert wird. Die zunächst mit der Spannung ansteigende Stromstärke wird jedoch begrenzt durch die endliche Diffusionsgeschwindigkeit der an die Kathode diffundierenden reduzierbaren Ionen. Die Größe des gemessenen Diffusionsgrenzstroms ist gemäß der Ilkovič-Gleichung der Konzentration des reduzierbaren Ions proportional.

$$i_d = 607 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} = \text{const.} \cdot c$$

n = Ladungsdurchtrittszahl des reduzierbaren Ions
c = Konzentration
D = Diffusionskonstante
m = Hg-Ausflußgeschwindigkeit
t = Tropfzeit

Alle Meßlösungen werden zur Unterdrückung der Sauerstoffreduktion mit N_2 gespült, und thermostatisiert,

da Diffusionsgeschwindigkeit ung Hg-Ausflußgeschwindigkeit temperaturabhängig sind. Zur Unterdrückung von Migrationsströmen wird den Meßlösungen ein indifferenter Leitelektrolyt, meist in 100fachem Überschuß, zugesetzt.

Die Empfindlichkeitsgrenze der Gleichstrompolarographie liegt bei 10^{-5} mol/l Lösungen. Bedingt durch das Meßprinzip überwiegt bei kleineren Konzentrationen der Nicht-Faradaysche Strom und der Fehler wird zu groß. Der Nicht-Faradaysche Strom entspricht zum größten Teil dem Kapazitätsstrom, der zum Aufbau der Doppelschicht an der Grenzfläche Quecksilber/Lösung benötigt wird. Da die Proportionalität zwischen Konzentration und gemessenem Strom nach der Ilkovič-Gleichung nur für den Diffusionsstromanteil gilt, versagt die Meßmethode, wenn Kapazitätsstrom und Diffusionsstrom gleiche Größenordnung erreichen.

Für das hier zu untersuchende Co^{2+}-Ion erreichte dieser systematische Fehler bereits im Bereich zwischen 10^{-4} mol/l und 10^{-5} mol/l meßbare Größenordnung. Bei den in einer vorhergehenden Arbeit (7) beschriebenen Messungen mit dem Gleichstrompolarographen Radiometer Copenhagen Type: PO 3h wurde der Meßbereich deshalb durch einen Kunstgriff erweitert. Durch Zusatz von Pyridin wurde die Dielektrizitätskonstante an der Phasengrenze verringert und somit auch der Kapazitätsstrom, sodaß Messungen bis zum Bereich $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l möglich wurden.

Für kinetische Messungen schied diese Möglichkeit jedoch aus, da im Reaktionsgefäß selbst gemessen werden sollte. Eine Herabsetzung der DK durch geeignete Zusätze mußte unterbleiben, weil der Sorptionsvorgang selbst durch eine Veränderung der DK in der umgebenden Lösung beeinflußt werden dürfte.

Es bot sich daher an, die Messung nach dem pulse- polarographischen Verfahren durchzuführen, das von G.C. Barker und A.W. Gardner aus der Square-Wave-Polarographie entwickelt worden war (24,25). Sie bietet neben anderen Vorteilen die nahezu vollständige Eliminierung des Kapazitätsstromanteils. Man unterscheidet zwei Verfahren, die integrale und differentielle Meßtechnik. Bei dem integralen Meßverfahren werden einer konstanten Elektrodenspannung Impulse mit konstant steigender Impulsamplitude aufgeprägt, die mit der Tropffrequenz synchronisiert sind. Der Strom wird erst im letzten Drittel der Impulsdauer gemessen, wenn der Kapazitätsstromanteil so weit abgeklungen ist, daß er linearisiert werden kann. Da jedoch die differentielle Meßtechnik sich in trüben Lösungen als störungsunanfälliger erwies, mit geringerem Leitelektrolytgehalt möglich war, und ihre Empfindlichkeitsgrenze selbst für nicht voll reversible Reaktionen bei $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l liegt (26), wurden alle in dieser Arbeit angegebenen Co^{2+}- und Ni^{2+}-Konzentrationen differentiell-pulse-polarographisch gemessen.

Alle Messungen wurden mit dem Pulse-Polarographic- Analyzer Modell CPA-3 der Firma Melabs durchgeführt, der sowohl Integral- als auch Differentialmessungen ermöglichte. Bei der differentiellen Meßtechnik werden einer stetig steigenden Elektrodengleichspannung Rechteckimpulse aufgeprägt, die mit der elektromechanisch geregelten Tropffrequenz synchron laufen (Abb. 4).

Genau nach jeweils 1,5 sec. Tropfenlebensdauer, wenn der Hg-Tropfen eine relativ gut reproduzierbare und stabile Größe erreicht hat, wird ein Impuls mit jeweils konstanter Spannungsamplitude und einer Impulsdauer von 100 msec der Elektrodenspannung aufgeprägt. Nach 50 msec Impulsdauer ist der Kapazitätsstrom bis auf ei-

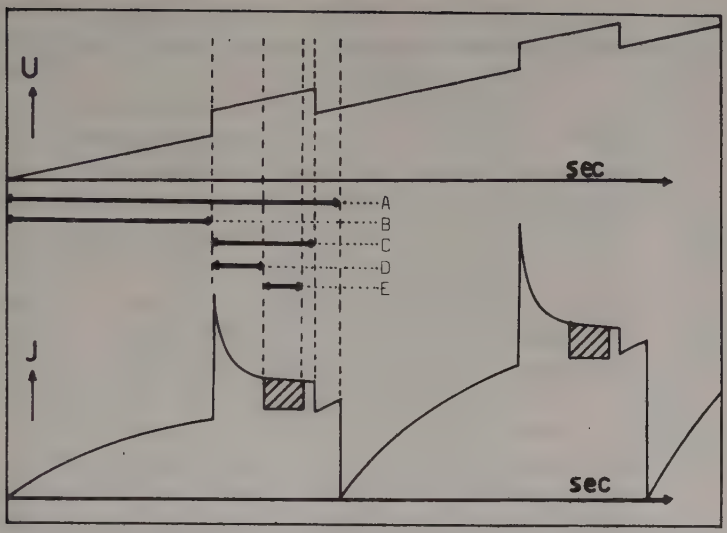


Abb. 4 Pulse-polaroraphischer Strom- und Spannungsverlauf als Funktion der Zeit
A: Tropfzeit bis zum mechanischen Abschlag,
B: Tropfenwachstum bis zum Pulsebeginn,
C: Pulsedauer,
D: Zeitspanne großer Nicht-Faradayscher Ströme,
E: Meßzeit

nen linearisierbaren Anteil abgeklungen (Abb. 4). Jetzt wird über 33 msec der Diffusionsstromanteil (Abb. 4, straffiert gezeichnet) gemessen. Nach 17 msec endet der Impuls, nach weiteren 0,30 sec wird der Hg'tropfen abgeschlagen. Durch elektronische Einrichtungen wird der Strom bis zum nächsten Meßzeitpunkt in 1,9 sec stabilisiert.

Die erhaltenen Pulse-Polarogramme (Abb. 5) wurden ausgemessen und mit dem Polarogramm einer Testlösung verglichen. Da die Peakhöhen bei gleichen Empfindlichkei-

ten proportional der Konzentration sind, ließ sich der Gehalt der zu untersuchenden Lösungen durch Verhältnisbildung leicht bestimmen.

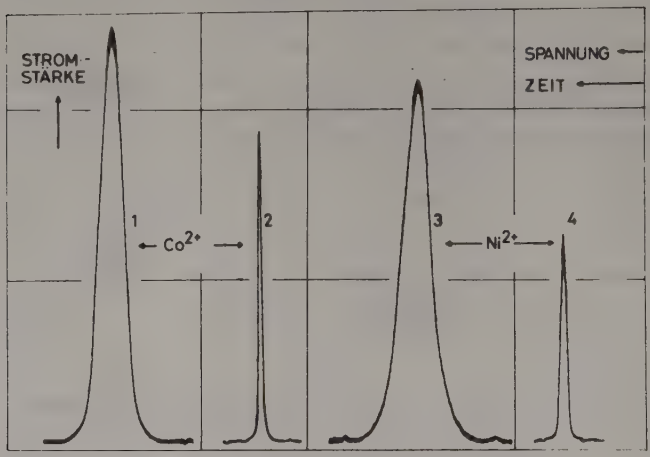


Abb. 5 Co^{2+}- und Ni^{2+}-Pulse-Polarogramme
$2\ 10^{-4}$ mol/l Co^{2+} (Meßzeit/1 : 5 min, 2 : 35 sec)
$2\ 10^{-6}$ mol/l Ni^{2+} (Meßzeit/3 : 5 min, 4 : 35 sec)

4.4 Beschreibung der Meßanordnung und Durchführung der kinetischen Untersuchung

Von der nach 3.7 hergestellten Aluminiumhydroxidsuspension wurden 80 ml in ein Metrohm Polarographengefäß abpipettiert. Unter gleichzeitigem Spülen mit Stickstoff wurden 10 ml dreifach destilliertes Wasser und 10 ml $Co(ClO_4)_2$-Lösung $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l zugegeben. Der Gehalt im Meßgefäß an $Co(ClO_4)_2$ betrug $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, an $Al(OH)_3$ $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l und an $NaClO_4$ $2 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Nach Zugabe der Co^{2+}-Lösung wurde in einem Zeitraum von 20 sec durch Zugabe einer 0,5 n NaOH der "Sorptions-pH-Wert" eingestellt. Da nur zwischen 0,1 - 0,4 ml der NaOH zugegeben wurden, war der dadurch bedingte Volumenfehler vernachlässigbar. Nach der NaOH-Zugabe stieg der pH-Wert bis

auf einen Maximalwert langsam an, und sank dann stetig über Stunden ab. Das nur langsame Ansteigen des pH-Wertes über 10 bis 15 Minuten liegt zum Teil in der Trägheit der pH-Einstabmeßkette. Beim Erreichen des Maximal-pH-Wertes wurde dieser durch Zugabe von 0,1 n NaOH-Lösung über den in 3.7 beschriebenen Combi-Titrator automatisch konstant gehalten. In der Lösung wurde nun bei diesem pH-Wert in bestimmten Zeitabständen der Co^{2+}-Restgehalt direkt polarographisch gemessen. Für ausreichende Durchmischung sorgte der durchperlende N_2-Strom, der die Lösung außerdem von störendem, gelösten Sauerstoff befreite. Da das Halbstufenpotential des gelösten Sauerstoffs bei -1,05 V lag, hätte O_2 die Konzentrationsbestimmung des Co^{2+}-Ions mit $E_{1/2}$ = -1,03 V empfindlich beeinflußt. Während des 40 sec dauernden Meßvorgangs zur Bestimmung der Co^{2+}-Konzentration wurde der N_2-Strom unterbrochen, um die Diffusionsverhältnisse in Hg-Tropfennähe nicht zu stören. Das thermostatisierte Meßgefäß war einerseits über die Elektroden mit dem Pulse-Polarographen verbunden und andererseits über pH-Einstabmeßkette und NaOH-Zulauf mit dem automatischen Combi-Titrator. Mit dieser Meßanordnung (Abb. 6) wurde die Sorption von Co^{2+}-Ionen an $Al(OH)_3$ bei pH-Werten im Bereich von pH 6,30 bis pH 7,50 und Temperaturen von 20°C, 30°C, 40°C und 50°C jeweils bis zu 10 Stunden gemessen.

Die kinetischen Untersuchungen der Nickelsorption an Aluminiumhydroxid unter genau gleichen Versuchsbedingungen ergab keine reproduzierbaren Ergebnisse. Deshalb wurde der Versuchsaufbau in Abb. 6 so verändert, daß die polarographischen Konzentrationsbestimmungen des Nickelions diskontinuierlich außerhalb des Sorptionsgefäßes vorgenommen wurden.

Jeweils 7 bis 8 ml der Reaktionslösung wurden zu be-

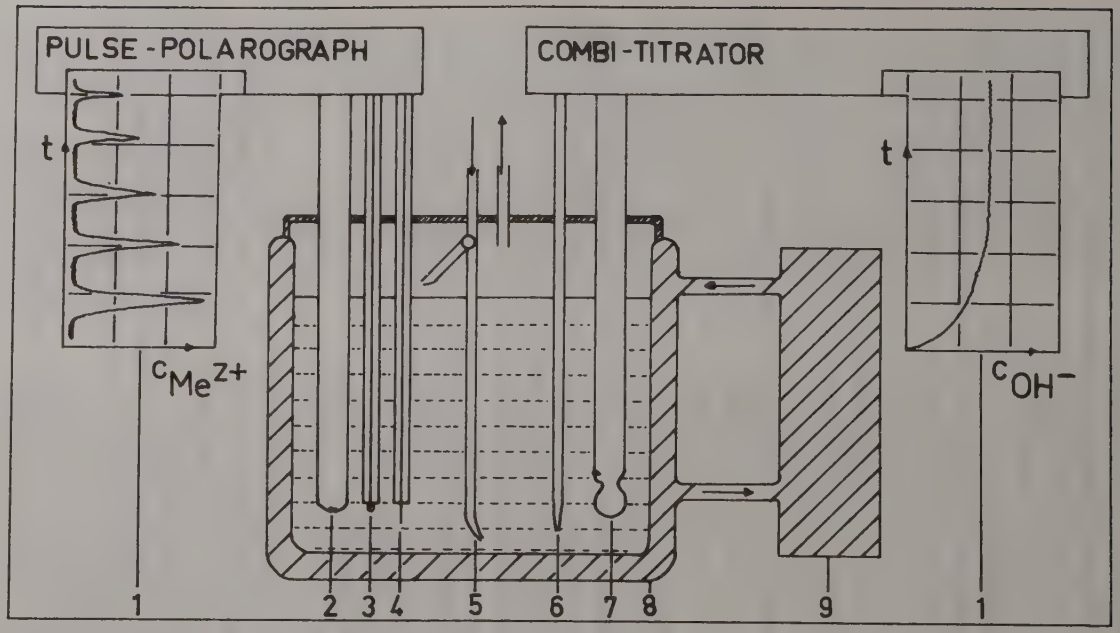


Abb. 6 Meßanordnung für die kinetischen Untersuchungen

1. Schreiber (Me^{2+}-Polarogramm, OH^--Ionenverbrauch) 2. Kalomelelektrode, 3. Hg-Tropfelektrode, 4. Pt-Referenzelektrode, 5. N_2-Einleitungsrohr, 6. gesteuerte NaOH-Zugabe, 7. Einstabmeßkette, 8. thermost. Zelle, 9. Thermostat

stimmten Zeiten dem Meßgefäß entnommen. Die Lösung wurde 1 Minute zentrifugiert. 5 ml der klaren Lösung wurden mit 5 ml 0,2 mol/l $NaClO_4$-Lösung versetzt und bei 20°C unter Inertgasspülung polarographisch am Pulse-Polarographen vermessen. Das Halbstufenpotential des Ni^{2+}/Ni^{o} Übergangs lag bei -1,09 V. Die hier verwendete, schneller ansprechende Einstabmeßkette "Schott und Gen", mit gelber Makierung für Messungen in Suspensionen, ließ schon nach 5 bis 10 Minuten pH-Wertmessungen mit guter Genauigkeit zu.

Mit dieser Versuchsmethode wurde die Sorption von Ni^{2+}-Ionen an $Al(OH)_3$ im Bereich von pH 6,3 bis pH 7,1 bei 20°C jeweils bis zu 4 Stunden beobachtet.

4.5 Gehaltsbestimmungen, Materialien und Lösungen

Alle verwendeten Lösungen wurden mit tridestilliertem, CO_2-freiem Wasser hergestellt oder verdünnt.

0,1 mol/l NaOH, 0,5 mol/l NaOH hergestellt aus Natriummetall und Wasser. Gehaltsbestimmung erfolgte volumetrisch mit 0,1 n HCl.
0,25 mol/l $NaClO_4$-Lösung hergestellt aus $NaClO_4$ H_2O p.a. (Merck)
0,371 mol/l, 0,244 mol/l $HClO_4$-Lösung verdünnt aus 70%iger $HClO_4$. Gehaltsbestimmung erfolgte volumetrisch mit 0,1 n NaOH.
0,1 mol/l Titriplex-Lösung (Merck-Ampulle)
0,1 mol/l, 0,01 mol/l $Co(ClO_4)_2$- und $Ni(ClO_4)_2$-Lösung, hergestellt aus $Co(ClO_4)_2$ und $Ni(ClO_4)_2$ p.a., Gehaltsbestimmung komplexometrisch mit Xylenolorange als Indikator (27)
0,1 mol/l $Al(ClO_4)_3$-Lösung, hergestellt aus $Al(ClO_4)_3$ p.a. Gehaltsbestimmung komplexometrisch mit Xylenolorange als Indikator (27). (Rücktitration mit Zinksulfatlösung)

0,1 mol/l $ZnSO_4$-Lösung, hergestellt aus $ZnSO_4$ p.a. (Merck), eingestellt gegen eine 0,1 mol/l Titriplex-Lösung (Merck) mit Xylenolorange als Indikator.
Xylenolorange-Indikator fest,
Xylenolorange : NaCl = 1 : 100
0,1 n $AgNO_3$-Lösung (Merck-Ampulle)
0,025 mol/l $Al(OH)_3$-Suspension, hergestellt aus 99,99%igem Aluminiumblech p.a. (Merck) durch Wechselstromelektrolyse (50 Hz) bei 20°C, i = 0,02 A/cm^2, Umdrehungsgeschwindigkeit: 5 U/sec, Gehaltsbestimmung wie bei $Al(ClO_4)_3$.

5. Versuchsreihen, Auswertung und Diskussion

5.1 Eigenschaften amorpher Aluminiumhydroxide

Im Bereich der amorphen Aluminiumhydroxide findet sich eine große Zahl (8,10,28 bis 37) ähnlich dargestellter Hydroxide, die sich jedoch in ihren Eigenschaften beträchtlich unterscheiden können. Die oben genannten Autoren haben versucht, durch Beschreibung spezifischer Kristallisationsvorgänge und Klassifizierung der entstandenen Hydroxide die vielfältigen Erscheinungsformen der Hydroxide in ein übersichtliches Reaktionsschema zu fügen. Danach (34,35) bildet das Aluminiumion bei der Fällung mit OH^--Ionen zunächst lösliche, basische Salze (38). Bei weiterer pH-Werterhöhung folgt der Beständigkeitsbereich der amorphen Gele (pH 6 - 8,5). Unter OH^--Ionenverbrauch bildet sich ab pH 9 das stöchiometrische Trihydroxid Bayerit, das durch Kationeneinbau (bevorzugt Me^+) in das Trihydroxid Hydrargillit übergeht. Dieses, wie auch der Bayerit, kann durch Temperaturerhöhung in Böhmit oder Diaspor (beide AlOOH) und in die verschiedenen Oxide überführt werden. Der Nordstrandit wurde in derselben Arbeit (35) als lediglich fehlgeordneter Bayerit identifiziert. Die einzel-

nen Modifikationen können durch Temperatur- und Konzentrationsveränderung in der Mutterlauge (Anionen, Kationen, speziell OH^-) ineinander überführt werden und bilden sich zum Teil spontan auseinander, wobei Änderungen der Ionenkonzentration der Mutterlauge beobachtet werden können. Diese allmählichen Umwandlungen unter der Mutterlauge ohne äußere Einwirkung bezeichnet man allgemein als Alterung. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist bei den Alterungsprozessen des Aluminiumhydroxids speziell der Bereich des Übergangs vom gelförmigen Hydroxid zu vielen verschiedenartigen Endprodukten interessant, da die anschließend in 5.2 beschriebene Sorption am amorphen Aluminiumhydroxid untersucht werden sollte.

Um bei den folgenden kinetischen Untersuchungen den Alterungseffekt möglichst klein oder zumindest abschätzbar zu gestalten, ist es sinnvoll, ein Modell für die Alterung amorpher Aluminiumhydroxide zu entwickeln, das alle selbst und von anderen Autoren beobachteten Effekte an amorphen Hydroxiden widerspruchslos aufnimmt. Es wird dabei auf eine Vorstellung zurückgegriffen, die W. Feitknecht und Mitarbeiter (39) bei der Beschreibung zweiwertiger Metallhydroxide einführten. Danach bilden sich bei der Fällung der Hydroxide basische Salze, die als nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen der Form $Me(OH)_x(Anion)_y$ beschrieben wurden. Der langsame Austausch der eingebauten Anionen gegen OH^--Ionen während der Alterung kam zum Stillstand, wenn die stabilste Modifikation $Me(OH)_2$ gebildet war. Die Übertragung dieses Modells auf die Alterung des Aluminiums machte Schwierigkeiten, da selbst ein 4 1/2jähriger Alterungsprozeß gelförmiger Aluminiumhydroxide (40) unter verschiedenen Lösungsmitteln kein einheitliches Trihydroxid ergab. Einige Alterungsversuche ergaben,

daß der von allen Autoren beobachtete OH^--Ionenverbrauch bei der Alterung in Abhängigkeit von der Ionenart und Konzentration bei unterschiedlichen pH-Werten zum Stillstand kam, obwohl man zu Beginn der Alterung vom gleichen pH-Wert ausging. Die Titrationskurven von Aluminiumsalzlösungen mit OH^--Ionen ergeben außerdem bereits eine quantitative Fällung (7,30,31), wenn erst ein Basizitätsgrad* von ca. 0,8 - 0,95 erreicht ist (Siehe auch Abb. 6).

Ich gehe deshalb zweckmäßigerweise von der Vorstellung aus, daß das amorphe Aluminiumhydroxid eine Mischung von basischen Salzen unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung ist, deren Löslichkeitsprodukte so beschaffen sind, daß sie eher erreicht sind, als das Löslichkeitsprodukt des Bayerits $Al(OH)_3$. Daß solche basischen Aluminiumsalze existieren, kann man nicht nur indirekt aus Titrationsergebnissen erkennen, sondern auch den Veröffentlichungen der American Society for Testing and Materials entnehmen (41), nach denen bereits röntgenographische Identifizierungen für einige basische Aluminiumsalze durchgeführt wurden. Um das Prinzip des Alterungsmodells zu veranschaulichen, werden die mit Sicherheit vorliegenden mehrkernigen Aluminiumkomplexe im folgenden Beispiel als einfache basische Salze mit konstanter Kernigkeit beschrieben, ohne daß dadurch die Aussage des Modells eingeschränkt wird.

* Als Basizitätsgrad wird der von Kohlschütter (42) sowie von Denk und Mitarbeitern (43,44) verwendete Quotient $b = \frac{m}{W_{Me} \cdot n}$ benutzt, wenn das basische Salz der Formel $Me_n(OH)_m(Anion)_x$ entspricht. W_{Me} soll die stöchiometrische Wertigkeit des Metallkations sein.

Die Kernigkeit der Aluminiumhydroxidmakromoleküle wird allgemein mit a bezeichnet und die Ladungszahl des gelösten Komplexes wurde willkürlich gewählt. Funktionsentscheidend für das Modell ist nur die Veränderung des Basizitätsgrades mit dem pH-Wert in der Lösung. Auch die Ladung des Anions An^- kann durchaus größer sein.

Die Fällung des Hydroxids aus dem sauren Bereich wird durch eine Reihe einander folgender Gleichgewichte (im Gleichungssystem von **links nach rechts**) beschrieben. Der Basizitätsgrad wächst dabei mit zunehmender OH^--Ionenkonzentration.

A) $Al_a(OH)^{4+}_{3a-4(gelöst)} + 3An^- + OH^- \rightleftharpoons Al_a(OH)_{3a-3}An_{3(fest)}$

B) $Al_a(OH)_{3a-3}An_3 + OH^- \rightleftharpoons Al_a(OH)_{3a-2}An_2 + An^-$

C) $Al_a(OH)_{3a-2}An_2 + OH^- \rightleftharpoons Al_a(OH)_{3a-1}An + An^-$

D) $Al_a(OH)_{3a-1}An + OH^- \rightleftharpoons Al_a(OH)_{3a}$

pH-Wert

Es ist sofort erkennbar, daß sich mit jedem pH-Wert über die jeweiligen Löslichkeitsprodukte der festen basischen Salze ein unterschiedliches Hydroxidgemisch einstellt. Der Alterungseffekt kommt nach dieser Vorstellung dadurch zustande, daß die Einstellung der Gleichgewichte nicht so schnell erfolgen kann wie in Lösung, da der Anionenaustausch bei den bereits gefällten gelförmigen Hydroxidgemisch eine topochemische Reaktion (Reaktionen auf der Oberfläche oder im Innern eines Festkörpers) sein muß. Die relative Verteilung der basischen Salze in einem frisch gefällten gelförmigen Hydroxid ist deshalb instabil, weil sie den Gleichgewichtsverhältnissen eines tieferen pH-Wertes

entspricht. Es sind mehr OH^--Ionen in der Lösung als der Gleichgewichtsverteilung entspricht. Die 1. Phase der Alterung gelförmiger Hydroxide ist folglich nichts anderes, als die langsame Einstellung der pH-entprechenden relativen Verteilung der einzelnen Hydroxidkomponenten (im Gleichgewichtssystem von **links nach rechts**). Da nach erfolgter Fällung keine weiteren OH^--Ionen zugegeben werden, sinkt der pH-Wert bei steigendem Basizitätsgrad des Hydroxidgemischs, weil die OH^--Ionen der Mutterlauge entzogen werden. Im Gegensatz zur Alterung des $Co(OH)_2$, die bis zur stabilsten kristallinen Modifikation erfolgt, kommt die Alterung hier zunächst zum Stillstand, wenn sich die jeweiligen Löslichkeitsprodukte der verschiedenen basischen Aluminiumsalze in der überstehenden Lösung eingestellt haben. Der OH^--Verbrauch aus der Mutterlauge wird dann gleich Null. Es werden also bei kleineren pH-Werten bevorzugt basische Salze gefällt, weil die Löslichkeit dieser Verbindungen kleiner ist, als die des reinen Trihydroxids. Bei steigender OH^--Ionenkonzentration und praktisch gleichbleibender Anionenkonzentration werden die Löslichkeitsprodukte der Stoffe mit hohem Basizitätsgrad schneller erreicht, als die mit kleinem Basizitätsgrad, weil der Basizitätsgrad als Exponent der OH^--Ionenkonzentration im Löslichkeitsprodukt erscheint.

$$L = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^b \cdot [An^-]^{W_{Me-b}}$$

Mit dieser einfachen Vorstellung lassen sich die mit den Fällungen von Aluminiumhydroxiden beobachteten zum Teil widersprüchlich scheinenden Effekte plausibel veranschaulichen.

1) Die verschiedenen Alterungsendprodukte sind eine Folge der unterschiedlichen Alterungsbedingungen wie

pH-Wert, Art der anwesenden sonstigen Anionen sowie der Konzentration an Aluminium. Aus Aluminiumsalzlösung werden in Gegenwart von Fremdelektrolyt gelförmige Hydroxide bereits bei kleineren pH-Werten gefällt (7). Man kann so den Bereich der quantitativen Fällung in das saure Medium verschieben. Diese Beobachtung entspricht einer Beeinflussung der Löslichkeit der ausgefällten gelförmigen Mischhydroxide durch die Anionen.

2) Bei der Alterung gelförmiger Hydroxide werden OH^--Ionen (34,35) verbraucht. Es erfolgt ein Austausch der OH^--Ionen in der Lösung gegen das entsprechende Anion des Mischhydroxids bis zur jeweils stabilen Gleichgewichtslage. Dieser Anionenaustausch ist auch denkbar zwischen anderen Anionen, wenn ein entsprechender Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen basischen Salze vorliegt. In Gegenwart verschiedener Anionen beobachtete D. Balarew (45) am Aluminiumhydroxid spezifischen Anioneneinbau (SO_4^{2-}/Cl^-), den er als Adsorption beschrieb. Das jeweils bevorzugte sorbierte Anion mußte ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis zum nicht sorbierten Anion überschritten haben. Außerdem stellte er bei Waschversuchen an Aluminiumhydroxiden mit elektrolythaltigem Wasser Anionenaustausch fest.

3) Der bei den elektrolytischen Darstellungen beobachtete OH^--Ionenüberschuß in der Lösung (3.4 bis 3.7) wird nach diesem Modell dadurch erzeugt, daß ClO_4^--Ionen in das Hydroxid eingebaut werden, obwohl bei der Elektrolyse Aluminium und OH^--Ionen im stöchiometrischen Verhältnis gebildet werden. Der Überschuß nicht gebundener OH^--Ionen bewirkt die pH-Wertsteigerung. Die pH-Wertsteigerung verstärkt sich deshalb mit wachsender Anionenkonzentration, weil der Basizitätsgrad des erzeugten Hydroxids sinkt. Entsprechend werden kaum

OH^--Ionen frei, wenn Aluminiumhydroxid in weitgehend anionenfreien Lösungen erzeugt wird (3.2, 3.4).

4) Bezeichnend ist ebenfalls, daß es bis heute trotz unterschiedlichster Ansätze nicht gelungen ist (46,47, 48,49,50,51,52), das Löslichkeitsprodukt für gelförmiges Aluminiumhydroxid zu bestimmen. Die pk_L-Werte schwanken zwischen 29,9 und 33,8. Bei der Annahme von stabilen basischen Salzen und der damit verbundenen Beeinflussung des Löslichkeitsproduktes durch die Anionenkonzentrationen sind die Unterschiede sofort erklärbar.

5) Bei Fällungen aus dem basischen Bereich (z.B. CO_2 in Aluminatlaugen einleiten) bilden sich keine basischen Salze, sondern kristalline Aluminiumtrihydroxide. Das erklärt sich aus der hohen OH^--Ionenkonzentration im Fällungsanfangpunkt. Die OH^--Ionenkonzentration im basischen Fällungsbeginn ist ca. zehnmillionenfach höher als im sauren Fällungsanfangsbereich. Dadurch verschiebt sich die Gleichgewichtsverteilung extrem zugunsten des Produkts mit dem höheren Basizitätsgrad im festen Zustand, dem Trihydroxid.

6) Bei der Zugabe von OH^--Ionen zu bereits gefällten Hydroxiden wird ein Anionenaustritt festgestellt, bei der Zugabe von Anionen zu bereits gefällten festen Hydroxiden wird eine pH-Wertsteigerung in der Mutterlauge beobachtet. Diese Ergebnisse entsprechen genau der gebotenen Modellvorstellung konkurrierender Gleichgewichte.

Die Versuche wurden mit Hilfe einer Einstabmeßkette und des beschriebenen Präzisions-pH-Meters durchgeführt. Als Anion wurde das Chlorid-Ion wegen der leichten potentiographischen Bestimmbarkeit mit $AgNO_3$ gewählt (Elektroden: Ag/Mercurosulfat gesättigt). Die

Bestimmung des pH-Wertes und der Anionenkonzentration erfolgte nach dem Zentrifugieren in der klaren überstehenden Mutterlauge.

7) Die Wiederauflösung des amorphen Aluminiumhydroxids beim Waschen mit destilliertem Wasser erklärt sich dann einfach über die Beeinflussung des Löslichkeitsproduktes durch den Waschvorgang. Die Änderung der freien Konzentrationen an Aluminium-, OH^--Ionen und Anionen erfolgt durch den Waschvorgang unterschiedlich. Die OH^--Ionenkonzentration bleibt praktisch gleich, wenn Waschwasser und Mutterlauge den gleichen pH-Wert besitzen. Die sehr kleine Aluminiumionenkonzentration kann durch Nachdissoziation praktisch ohne Feststoffverluste wiederhergestellt werden. Der durch das Auswaschen bedingte Anionenverlust in den jeweils überstehenden Lösungen ist sehr groß, wenn man dem Waschwasser keine Salze zusetzt. Das gefällte Gemisch aus basischen Salzen kann das Gleichgewicht mit der Lösung nur durch Abdissoziation von Anionen wiederherstellen, die man im Waschwasser zusätzlich zu den Restanionen der Mutterlauge nachweisen kann. Der mehrkernige Kationenkomplex kann dabei in Lösung gehen oder durch Aufnahme von OH^--Ionen stabilisiert werden. Sowohl der Hydroxidverlust, als auch die pH-Wertverringerung durch OH^--Ionenaufnahme kann leicht bei jedem Waschversuch beobachtet werden. Entsprechend ist keine Auflösung des Niederschlags zu beobachten, wenn mit elektrolythaltigem Wasser gewaschen wird. Die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden basischen Salze bleiben unterschritten wegen der gleichbleibenden Anionenkonzentration im Waschwasser. Beim Auswaschen des Hydroxids mit verdünnter KOH (10^{-4} mol/l) bildet sich unter Anionenabgabe (hier Cl^-) sichtbar kristallines Hydroxid, entsprechend dem oben formulierten Gleich-

gewichtssystem. Die Verwendung elektrolythaltigen Waschwassers beim Auswaschen von Metallhydroxiden in der quantitativen Analytik findet so eine einfache Erklärung.

8) Von Ginsberg und Hüttig (35) wurde ein Versuch beschrieben, bei dem der OH^--Verbrauch aus der Mutterlauge mit steigendem pH-Wert zunimmt. Die genannten Autoren erhielten bei pH-Werten >10 stets nach einiger Zeit kristalline Trihydroxide. Obwohl das Hydroxid aus dem sauren Bereich kommend bei pH 10 gefällt wurde, entstand dort nicht sofort das Trihydroxid, weil die bei diesem pH-Wert stabilste Form nach der hier beschriebenen Vorstellung erst über die langsame Anionenaustauschreaktion (Anion gegen OH^-) aus den basischen Salzen gebildet wird. Wurde jedoch die nach der Ausfällung des Hydroxids überstehende Lösung des pH-Wertes 10 gegen eine Lösung mit dem pH-Wert 7 ausgetauscht, so blieb das gefällte Hydroxid gelförmig amorph. Dieses Ergebnis entspricht genau der Modellvorstellung, daß durch drastische Verringerung der OH^--Ionenkonzentration die Gleichgewichtsverteilung im Hydroxidgemisch sich zugunsten der basischen Salze verschiebt. Ihre Beständigkeit ist im tieferen pH-Bereich auf Grund des kleineren Basizitätsgrades größer, als die des Trihydroxids.

Nach den hier angeführten Beispielen ist der topochemische Anionenaustausch wahrscheinlich bestimmend für Fällungscharakteristik und die 1. Phase der Alterungsreaktion gelförmiger Hydroxide. Gleichzeitig laufen natürlich die bei jedem Feststoff zu beobachtenden Alterungseffekte (Kristallwachstum, Ordnung der Gitterbausteine) ab, die sich mit der Alterung von bereits entstandenem Bayerit zu Hydrargillit und Böhmit überschneiden, und deshalb die Darstellung quantitativer Zusammenhänge erschweren.

Diese Modellvorstellung läßt sich, wie in Punkt 3) gezeigt wird, auch auf die in 3.4 bis 3.7 elektrolytisch hergestellten Aluminiumhydroxide übertragen. Das für die anschließende Sorption verwendete Aluminiumhydroxid (3.7) wurde bei verschiedenen pH-Werten wechselstromelektrolytisch hergestellt. Bei gleicher Stromdichte, Temperatur, Umdrehungsgeschwindigkeit und Ionenstärke in der Elektrolysezelle (Abb. 2) ist der H^+-Ionenverbrauch zur Kompensierung der pH-Wertsteigerung direkt proportional der jeweiligen H^+-Ionenkonzentration in der Zelle (Abb. 7).

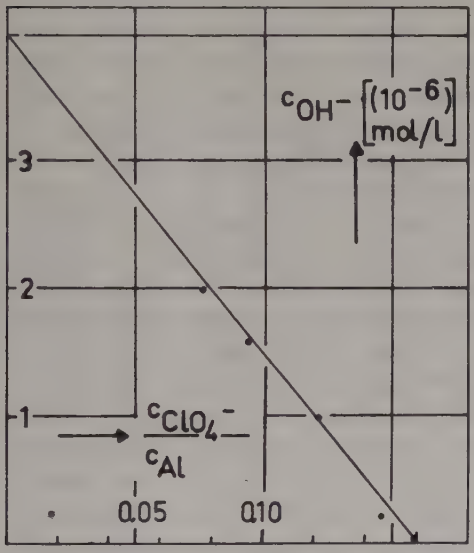


Abb. 7:

Anioneneinbau in Aluminiumhydroxid als Funktion der OH^--Ionenkonzentration in der Elektrolysezelle (Elektrolysebedingungen wie in 3.7)

In Übereinstimmung mit der oben beschriebenen Vorstellung, daß der OH^--Ionenüberschuß in der Elektrolysezelle durch einen teilweisen Einbau des ClO_4-Ions in das Hydroxid verursacht wird (auch 3.4), zeigen die Versuche in Abb. 7, daß der ClO_4-Ioneneinbau mit steigender

Konzentration des konkurrierenden OH^--Ions abnimmt. Diese Beobachtung entspricht dem Modell, daß mit steigendem pH-Wert der Basizitätsgrad des bereits gefällten Hydroxids zunimmt. Bei der elektrolytischen Darstellung des Aluminiumhydroxids wird nicht der gesamte pH-Bereich von pH 3,8 bis z.B. 9,0 durchlaufen wie bei der Fällungsmethode, sondern es wird bei einem vorher in der Lösung festgelegten pH-Wert aus dem Metall erzeugt. Es muß darum ein entsprechend hoher pH-Wert in den jeweiligen Versuchslösungen so festzulegen sein, daß die konkurrierenden Gleichgewichte der basischen Salze ganz auf der Seite des Trihydroxids liegen. Der OH^--Verbrauch während der Elektrolyse ist dann gleich Null, weil keine basischen Salze mehr gebildet werden. Durch Extrapolation der Geraden in Abb. 7 auf $C_{ClO_4} = 0$ erhält man als pH-Wert für die Trihydroxidbildung pH 8,60. Die Hydroxiddarstellung beim pH-Wert 9,30 bestätigt die Annahme keiner pH-Wertsteigerung während der Elektrolyse bei höheren pH-Werten als pH 8,60. Die Hydroxiderzeugung erfolgte hier bei konstanter OH^--Ionenkonzentration. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß bei der Titration einer Aluminiumperchloratlösung gleicher Fremdionenstärke (Abb. 8) zwar bei pH 6,30 eine quantitative Hydroxidfällung erreicht war, daß aber erst bei pH 8,80 das stöchiometrische Verhältnis Al : OH = 1,0 : 3,0 betrug. Auch die in einer vorangegangenen Arbeit (7) und die von C. Brosset (30) beschriebenen Titrationskurven erreichten erst zwischen pH 8,5 und pH 9,0 das stöchiometrische Verhältnis des Trihydroxids. Bei Vergleichen von Titrationskurven muß jeweils berücksichtigt werden, daß während der Titration durch die Alterung ein zusätzlicher OH^--Ionenverbrauch stattfindet, sodaß die gegebenen pH-Werte prinzipiell zu hoch liegen. Da oberhalb des pH-Wertes 8 eine merkli-

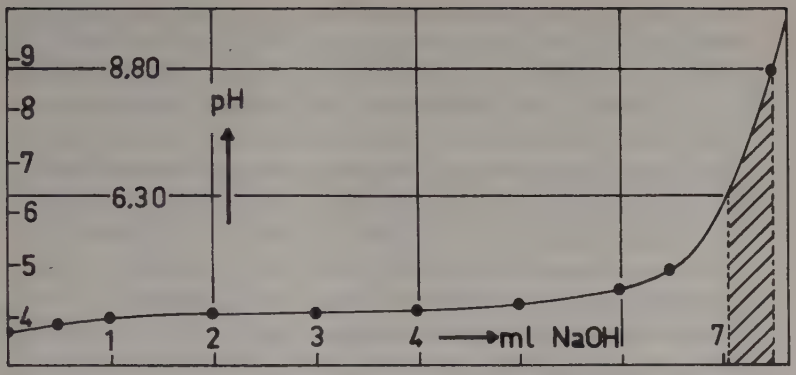


Abb. 8 100 ml 0,025 mol/l $Al(ClO_4)_3$ + 0,25 mol/l $NaClO_4$ gefällt mit 0,1 n NaOH (t = 20°C)

quantitative Fällung: 7,1 ml NaOH-Lösung (pH 6,30)
Äquivalentmenge : 7,5 ml NaOH-Lösung (pH 8,80)

che Beschleunigung im OH^--Verbrauch gefällter Aluminiumhydroxide (35) auftritt, ist der "Alterungsfehler" kleiner, als es aus dem Basizitätsgrad hervorgeht, sodaß die Titrationswerte zumindest größenordnungsmäßig mit dem Elektrolyseergebnis verglichen werden können. Es darf also angenommen werden, daß bei der elektrolytischen Darstellung oberhalb des pH-Wertes 8,60 keine überschüssigen OH^--Ionen in der Elektrolytlösung entstehen, weil die der Stöchiometrie des Trihydroxids entsprechend erzeugten Mengen an OH^--Ionen zur Bildung des Feststoffes wieder verbraucht werden. Die Annahme des Anioneneinbaus und OH^--Ionenüberschusses bei Darstellungen im tieferen pH-Bereich findet so indirekt eine weitere Bestätigung. Die Koordinaten in Abb. 7 sind willkürlich so gewählt worden (a_{OH^-} zu mol ClO_4^-/mol Al), um wegen der leichteren Extrapolierbarkeit eine Gerade zu erhalten.

Im Hinblick auf die anschließend zu untersuchende Sorptionskinetik am Aluminiumhydroxid ist es außerdem nützlich, die isoelektrische Zone des verwendeten Hydroxids zu bestimmen. Wenn bestimmte Sorptionseffekte gerade im Ladungsumkehrbereich des Adsorbens auftreten, wird die Interpretation der Ergebnisse natürlich erschwert. Es wurde deshalb die Wanderungsrichtung des wechselstromelektrolytisch erzeugten Hydroxids (3.7) als Funktion des pH-wertes bei 20°C bestimmt. Als Meßapparatur diente ein U-Rohr (Schenkellänge 35 cm, Breite 10 cm, lichte Weite 5 mm) dessen beide Schenkel kommunizierend mit zwei etwa 20 ml fassenden Überlaufgefäßen verbunden sind. Das zu vermessende Hydroxid wurde abzentrifugiert und der pH-Wert in der überstehenden klaren Lösung gemessen. Die Hydroxidaufschlämmung wurde in das U-Rohr mit einer Einwegspritze so eingebracht, daß ca. 10 cm Hydroxidgel in beiden Schenkeln stand. Auf das Hydroxid wurde die Mutterlauge in beiden Schenkeln mit der Spritze so aufgetragen, daß eine klare Trennzone erhalten wurde. Die Trennlinie wurde an beiden Schenkeln markiert. Die beiden Überlaufgefäße wurden entsprechend mit Mutterlauge gefüllt. Im Meßgefäß wurde dann über 2 Platinblechelektroden, die in den Überlaufgefäßen befestigt waren, durch Anlegen einer entsprechenden Gleichspannung ein Spannungsabfall von ca. 0,5 V/cm erzeugt. Der Spannungsabfall mußte realtiv klein gehalten werden, um Elektrolyseeffekte während der Messung zu vermeiden. Die Meßzeit lag je nach Wanderungsgeschwindigkeit zwischen 2 und 20 Stunden. Um scheinbare Wanderungseffekte durch pH-Wertänderungen während der Messung auszuschließen, wurden die überstenenden Lösungen in beiden Schenkeln nach jeder Messung abgesaugt und ihr pH-Wert bestimmt. Falls deren Abweichungen vom Anfangs-pH-Wert mehr als 0,2- und un-

tereinander mehr als ± 0,03-pH-Einheiten betrugen, wurden die für die Wanderungsgeschwindigkeit ermittelten Werte verworfen. Die relativ große Differenz zwischen Anfangs- und End-pH-Wert erklärt sich aus der Alterung des Hydroxids während der Meßzeit, da die Richtung des pH-Effekts bei allen Messungen gleich bleibt und die Größe der pH-Wertverringerung selbst pH-wertabhängig ist. In Tabelle 2 sind einige Werte zusammengestellt, aus denen hervorgeht, daß die isoelektrische Zone des hier untersuchten Aluminiumhydroxids bei pH 8,40 bis pH 8,60 liegt. Da die anschließenden Sorptionsmessungen im Bereich zwischen pH 6,30 und pH 7,50 durchgeführt wurden, sind Sorptionseffekte, die auf einer Umkehrung des Zetapotentials beruhen, ausgeschlossen. Diese Meßbereichseinschränkungen sind bei der Verwendung von Ampholyten als Adsorbentien auch deswegen sinnvoll, weil die Aluminatkonzentration in den hier verwendeten Lösungen bei pH 7,5 immerhin schon in der Größenordnung von 10^{-5} mol/l liegt.

Tabelle 2

pH-Wert	wandert zum ± Pol	pH nachher in beid. Schenkeln	Zeit Stunden
6,30	-	6,28/6,28	5
6,60	-	6,55/6,58	5
7,49	-	7,41/7,45	10
7,91	-	7,84/7,80	16
8,15	-	7,99/7,98	20
8,43	±	8,30/8,27	20
8,60	±	8,47/8,44	20
9,08	+	8,86/8,83	6
9,30	+	9,10/9,05	6

Ein weiterer Beweis dafür, daß der Anionenaustausch bei der Alterung kein Physisorptionseffekt, sondern eine echte chemische Reaktion ist, kann aus der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur erhalten werden. Nach den in 5.2.3 angestellten Überlegungen weist eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur auf eine zur Reaktion notwendige Aktivierungsenergie hin, die wiederum eindeutig eine chemische Reaktion charakterisiert. Physosorptionseffekte verringern sich bei Temperaturzunahme. Die Untersuchungen liegen jedoch außerhalb des gesetzten Rahmens dieser Arbeit. Einfache Vorversuche und Versuche anderer Autoren (8,10,35) machen aber schon deutlich, daß die Alterungsgeschwindigkeit und der damit verbundene Anionenaustausch sehr stark mit der Temperatur zunehmen. Die Alterung eines Hydroxids führte bei höheren Temperaturen bedeutend schneller zur pH-Konstanz. Die Aussage dieser Versuche ist jedoch nur tendenzweisend, da die Zunahme der OH^--Konzentration mit der Temperatur entsprechend dem Ionenprodukt des Wassers berücksichtigt werden muß.

Ein weiterer Alterungseffekt kann durch einen enfachen Versuch belegt werden, dessen Ergebnisse für die Diskussion des Anionenaustauschmechanismus wichtig sind. Schon Ginsberg (35) beschrieb, daß der OH^--Verbrauch bei der Alterung bei hohen pH-Werten schneller verläuft als bei tiefen pH-Werten. Um für das zur Sorption verwendete Adsorbens eine Übersicht zu erhalten, wurde das in 3.7 erzeugte Hydroxid bei verschiedenen pH-Werten und bei 30^oC einer Alterung unter Inertgas bis zur praktischen pH-Konstanz unterzogen. Der pH-Wert wurde mit dem Combi-Titrator durch Zugabe von NaOH-Lösung automatisch konstant gehalten. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte zeigen, daß die Alterungsgeschwin-

digkeit mit steigender OH^--Ionenkonzentration zunimmt, weil die pH-Konstanz trotz wachsendem OH^--Ionenverbrauch in immer kürzeren Zeiten erreicht wird.

Tabelle 3

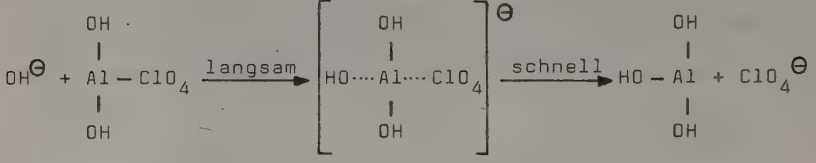
pH	OH^--Ionenverbrauch mmol	Zeit (Std.) bis zur pH-Konstanz
6,41	0,97	18 - 20
6,70	2,05	18
6,86	3,20	14
7,14	3,42	8
7,18	3,60	7
7,57	4,30	5
8,03	4,79	3

Konzentration: 0,02 mol/l Al, 0,2 mol/l $NaClO_4$, Volumen: 100 ml, Temperatur: 30°C, Inertgas: N_2

Diese Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit des Anionenaustausches mit der OH^--Ionenkonzentration wurde auch bei allen gelförmigen Hydroxiden gefunden, die mit Basen aus den entsprechenden Aluminiumsalzlösungen gefällt worden waren.

Als Arbeitshypothese für den Mechanismus der Anionenaustauschreaktion (Alterung) am Aluminiumhydroxid bietet sich deshalb eine nucleophile Subtitution des OH^--Ions mit dem basischen Aluminiumsalz (gelförmiges Hydroxid) an. Dabei reagiert das OH^--Ion mit dem stark elektrophilen basischen Aluminiumsalz in einer langsamen Reaktion zu einem 4fach koordinierten Komplex, der in einer raschen Reaktion das zu verdrängende Anion abspaltet. Der Reaktionsverlauf kommt formal in dem anschließenden Mechanismus zum Ausdruck, auch wenn das basische Aluminiumsalz in Wirklichkeit als Makromole-

kül unbekannter Basizität und Kernigkeit vorliegt.



Für diese Arbeitshypothese des Mechanismus einer nucleophilen Anionensubstitution spricht die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die OH^--Ionenkonzentration.

Wenn auch die OH^--Ionenadsorption im Prinzip als nucleophile Wasseranlagerung an das $Al(OH)_3$ und anschließende Dissoziation gedeutet werden kann (5.2.4), so muß doch die Anionensubstitution über eine Reaktion mit OH^--Ionen statt mit Wasser verlaufen. Denn immer wenn Wasser am Reaktionsgeschehen allein beteiligt ist, dürften wegen des großen Lösungsmittelüberschusses keinerlei Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstante von den gegebenen Konzentrationsverhältnissen (pH-Wert) beobachtet werden.

5.2 Kinetik der Sorption von Co^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen an Aluminiumhydroxid

5.2.1 Untersuchung der Sorptionskinetik des Kobaltions bei 20°C und konstanten pH-Werten

Die Größen, die auf die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in Lösung Einfluß nehmen können, sind dieselben, die auch Gleichgewichtslagen beeinflussen, nämlich die Temperatur und die Konzentrationen. Die Untersuchungen wurden, wie in 4.4) beschrieben, so angelegt, daß nur jeweils eine veränderliche Größe ge-

messen wurde, während alle anderen Variablen konstant gehalten wurden. Die Abnahme der Co^{2+}-Konzentration in der Lösung wurde bei konstanter Temperatur als Funktion der Zeit dargestellt. Da schon in vorangegangenen Arbeiten (7,53,54) ein enger Zusammenhang zwischen der Sorption 2-wertiger Kationen und der OH^--Konzentration aufgezeigt wurde, erschien es sinnvoll eine Schar kinetischer Meßkurven bei verschiedenen pH-Werten aufzustellen (Abb. 9). Dabei ergab sich das zunächst verblüffende Ergebnis einer extrem langsamen Reaktion ohne erkennbares Sorptionsmaximum mit einer vom pH-Wert abhängigen Anfangssorption. Der Anfangssorptionswert wurde rechnerisch aus dem Kurvenverlauf extrapoliert, da eine Messung in den ersten 15 Minuten aus den unter 4.4 beschriebenen Gründen nicht sinnvoll erschien. Außerdem wurden die Meßreihen jeweils nach 6 bis 8 Stunden abgebrochen, wenn Unregelmäßigkeiten im Polarogramm eine Beeinträchtigung der Funktionsfähigkeit der Tropfkapillare anzeigten.

Es ist relativ einfach die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die Kurvenschar durch ein Polynom zu beschreiben. Die Deckungstreue des rechnerischen und des gemessenen Kurvenbildes könnte durch eine entsprechende Anzahl von Funktionsgliedern beliebig gut erreicht werden. In diesem Fall ist die rein empirische Beschreibung jedoch nicht sinnvoll, da der gemessene Reaktionsverlauf eine Aussage über den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus zulassen soll. Es wird deshalb auch nicht der Versuch unternommen, die Kurvenschar durch eine allgemeine Gleichung mit einer gebrochenen Reaktionsordnung der allgemeinen Form

$$\frac{dx}{dt} = K_n (a-x)^n \qquad 1$$

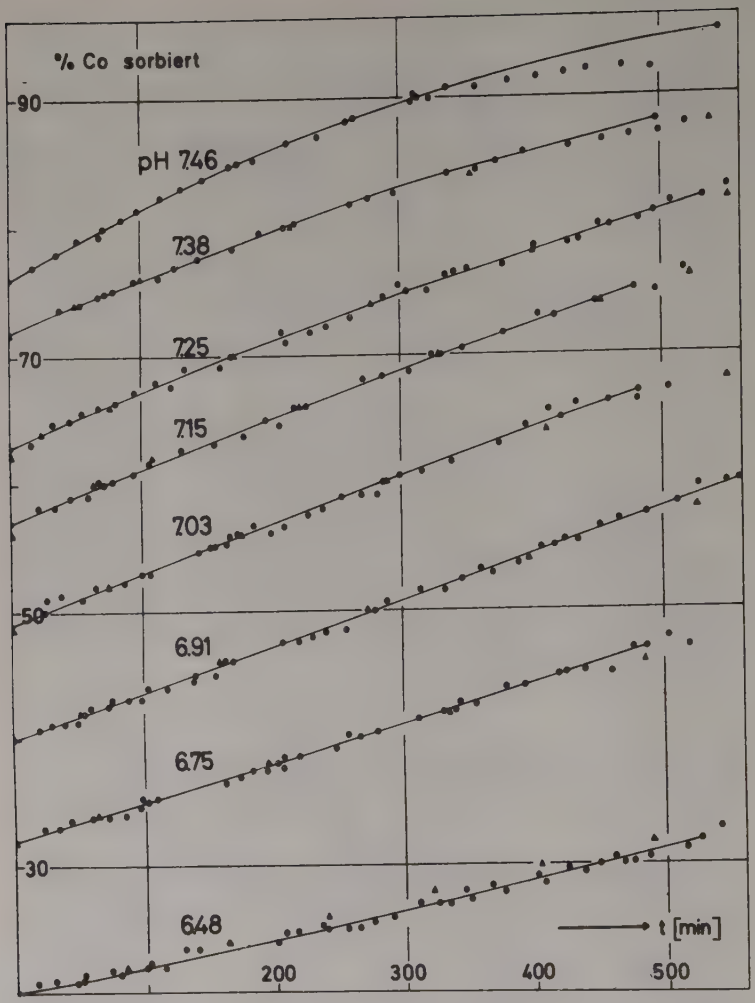


Abb. 9 Zeitlicher Verlauf der Sorption von Co^{2+}-Ionen an $Al(OH)_3$ bei t = 20°C

(⊖) berechnete Sorptions-Zeit-Kurve nach Gl. 16

(▲) berechnete Werte nach Gl.8

(●) gemessene Werte

zu beschreiben, dessen Integral

$$K_n \cdot t = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} \cdot \left[\left(\frac{a}{a-x}\right)^{n-1} - 1\right] \quad \text{lautet.} \qquad 2$$

K_n = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
n = gebrochene positive rationale Zahl
a = Anfangskonzentration
x = umgesetzte Konzentration

Mit Hilfe eines einfachen Rechenprogramms könnte n solange variiert werden, bis der Quotient aus der rechten Seite der Gleichung und dem jeweiligen t für alle gemessenen x-Werte eine Konstante ergäbe.

Durch die Versuchsanordnung und den erhaltenen Kurvenverlauf wird die Zahl der in Frage kommenden Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze auf einige wenige reduziert, wenn man von den beiden oben erwähnten empirischen Beschreibungen absehen will.

Bei allen hinreichend schnellen physikalischen oder chemischen Grenzflächenprozessen ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer zum Adsorbens geschwindigkeitsbestimmend. Da sich die Sorptionsvorgänge der hier untersuchten Grenzflächenreaktionen jedoch über Stunden hinziehen, ist eine diffusionskontrollierte Reaktion nicht wahrscheinlich. Außerdem müßte die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Rührgeschwindigkeit zunehmen, da die Dicke der Diffusionsschicht mit zunehmendem Rühren abnimmt und sich dadurch das Konzentrationsgefälle erhöht. Es wurde deshalb die relativ schnellste Reaktion der Nickelionensorption an Aluminiumhydroxid (5.3) unter Variation der Rührgeschwindigkeit wiederholt und festgestellt, daß die Sorptionsgeschwindigkeit keine Funktion der Rührgeschwindigkeit ist. Ein diffusionsgesteuerter Mecha-

nismus scheidet deshalb für die folgende Diskussion aus.

Der Verbrauch von OH^--Ionen während der Sorption, die Reflexionsspektrenvergleiche in 5.3, die in 5.4 beobachtete Oxidationshemmung des sorbierten Co^{2+}-Ions, die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und die Messung der Aktivierungsenergie in 5.3.3 lassen auf eine Verbindungsbildung an der Adsorbensoberfläche schließen. Es ist sinnvoll, zur Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit einer Chemisorptionsreaktion das Sorptionsmodell von L. Imre (55) zu verwenden, das die Sorption radioaktiver Blei- und Aluminiumionen an Bariumsulfat beschreibt (56,57). Dieses Modell wurde bereits bei der Sorption von Cd^{2+}-Ionen an Aluminiumhydroxid ausführlich beschrieben und mit Erfolg angewandt (54). Danach wird der Sorptionsvorgang in drei Teilschritte aufgelöst. Im ersten Schritt wird das Ion physisorbiert. Das Konzentrationsverhältnis wird durch eine einfache Verteilung beschrieben.

$$a_1 = \beta \cdot a_{frei} \qquad 3$$

a_1 = Ionenkonzentration in der Physisorptionsschicht
β = Verteilungsfaktor
a_{frei} = Konzentration in der Lösung

In zweiter Stufe erfolgt eine Annäherung bis auf eine kritische Entfernung und Dehydratation des Ions (56).

$$\frac{da}{dt}2 = A_1 \cdot a_1 - (A_{-1} + A_2)\, a_2 \qquad 4$$

Im letzten Reaktionsschritt wird das Ion an der Hydroxidoberfläche chemisorbiert.

$$\frac{da}{dt}3 = A_2 \cdot a_2 - A_{-2} \cdot a_3 \qquad 5$$

a_2 = Ionenkonzentration in der Dehydratationsschicht
a_3 = Konzentration der chemisch gebundenen Ionen
A_1, A_{-1}, A_2, A_{-2} sind die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Hin- und Rückreaktionen.

Aus diesem Ansatz entwickelt Imre durch Integration die zweigliedrige Exponentialfunktion (55)

$$a_{frei} = U_1 \cdot e^{-K_1 t} + U_2 \cdot e^{-K_2 t} + U_3 \qquad 6$$

Für $t \to \infty$ geht $a_{frei\infty}$ gegen U_3. Da jedoch bei den in Abb. 9 beschriebenen Sorptionsversuchen $a_{frei\infty}$ gegen Null geht, kann man auch schreiben:

$$a_{frei} = U_1 \cdot e^{-K_1 t} + U_2 \cdot e^{-K_2 t} \qquad 7$$

Ferner weist Imre darauf hin, daß, besonders in Systemen in denen schwerlösliche Sorptionsverbindungen entstehen (56), die Teilreaktion nach Gleichung 4 schnell einen stationären Zustand erreicht, sodaß die Gleichung 7 auf eine eingliedrige Exponentialfunktion (55) reduziert werden kann.

$$a_{frei} = U_1 \cdot e^{-K_1 t}$$

Die logarithmierte Form ergibt sich zu:

$$\ln a_{frei} = \ln U_1 - K_1 t \qquad \text{oder:}$$

$$\ln \left(1 - \frac{x}{a_o}\right) = -K_1 t + K_a \qquad 8$$

a_o = Gesamtkonzentration
x = Konzentration der sorbierten Kobaltionen
$K_a = \ln U_1 - \ln a_o$

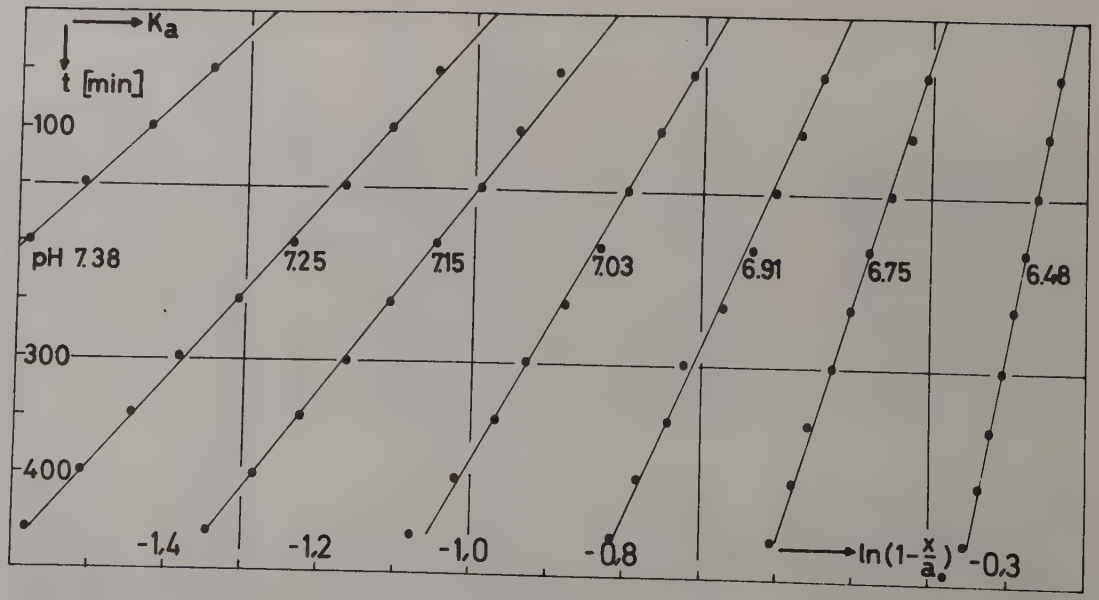


Abb. 10 $\ln\left(1 - \frac{x}{a_o}\right) = f(t)$ zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K_1 und K_a nach Gleichung 8

Wieweit der gemessene Kurvenverlauf diesem Modell entspricht läßt sich leicht prüfen, indem man $\ln\left(1 - \frac{x}{a_o}\right)$ gegen t aufträgt. Aus dem in Abb. 10 gefundenen linearen Funktionsverlauf für alle pH-Werte ergibt sich K_1 aus der Steigung der Geraden und K_a aus dem Abschnitt auf der $\ln\left(1 - \frac{x}{a_o}\right)$-Achse. Die aus den so erhaltenen Konstanten errechneten Sorptionskurven stimmen gut mit den gemessenen Kurven in Abb. 9 überein.

Die Abb. 10 zeigt außerdem, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K_1 und K_a mit dem pH-Wert in der Lösung zunehmen. Während der gesamten Sorptionsmessung bei einem pH-Wert werden die verbrauchten OH^--Ionen über den Combi-Titrator kontinuierlich nachgeliefert. Die Zunahme von K_1 und K_a mit dem pH-Wert und der Verbrauch von OH^--Ionen zeigt eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der OH^--Ionenkonzentration. In Abb. 11 und Abb. 12 ergeben die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Kobaltsorption als Funktion der OH^--Ionenkonzentration in der Lösung einen linearen Zusammenhang. Trotz geringer Abweichungen bei höheren pH-Werten ergibt sich hieraus mit guter Näherung das Geschwindigkeitsgesetz zu

$$\ln\left(1 - \frac{x}{a_o}\right) = (-K_1' \cdot t + K_a') \, a_{OH^-(korr.)} \qquad 9$$

wobei $K_1' = 0{,}987 \cdot 10^4$ l/mol^{-1}min^{-1} und
$K_a' = 7{,}11 \cdot 10^6$ l/mol beträgt.

Mit der Gleichung 9 können nun alle Sorptionskurven in Abb. 9 befriedigend beschrieben werden. Dabei handelt es sich aber nicht um eine Reaktion 1. Ordnung. Die Reaktion läuft nach Gleichung 8 nur scheinbar nach einem Gesetz 1. Ordnung ab, weil wegen der Konstanthaltung des pH-Wertes während einer Meßreihe die

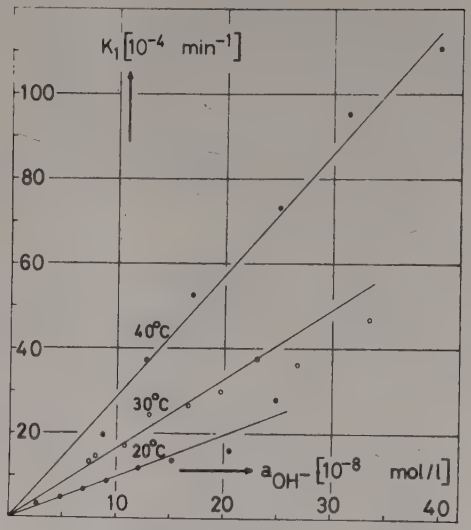


Abb. 11

$K_1 = f(a_{OH^-}$ korr.)

K_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Co^{2+}-Ionensorption aus Gleichung 8

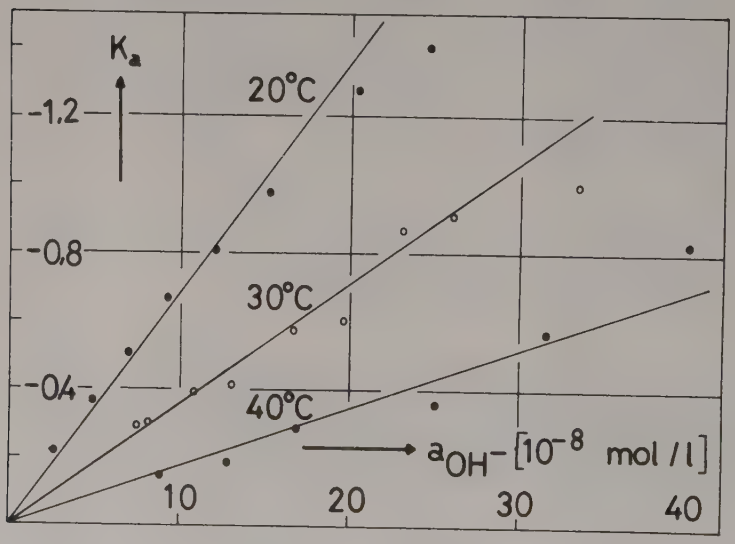


Abb. 12 $K_a = f(a_{OH^-}$ korr.)

K_a = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Co^{2+}-Ionensorption aus Gleichung 8

OH^--Ionenkonzentration keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen kann. Durch die spezielle Meßanordnung wurde also die Ordnung der Reaktion scheinbar verringert. Erst die Aufnahme einer Meßkurvenschar wie in Abb. 9 führt zu dem umfassenderen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz der Gleichung 9.

5.2.2 Beschreibung der Sorptionskinetik des Nickelions bei 20°C als autokatalytische Reaktion

Da ein möglichst umfassender Reaktionsgeschwindigkeitsansatz für die Sorption zweiwertiger Kationen an Metallhydroxiden gefunden werden soll, wurde das dem Kobaltion in manchen chemischen Eigenschaften ähnliche Nickelion sorptionskinetisch untersucht. Die in 4. beschriebene Meßmethodik für die Kobalt- und Nickelsorption ist bis auf die Durchführung der polarographischen Konzentrationsbestimmung identisch, sodaß die Meßergebnisse für eine vergleichende Interpretation geeignet sind.

Wie bei der Sorption der Kobaltionen wird auch hier das vollständige Verschwinden des Adsorptivs aus der Lösung beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch wesentlich größer. Schon eine oberflächliche Betrachtung der Nickelsorptionskurven in Abb. 13 ergibt einen scheinbar prinzipiell anderen Sorptionsverlauf im Bereich niederer pH-Werte. Der S-förmige (Abb. 13) Kurvenverlauf der Funktion $a_{sorb.} = f(t)$ zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion bis zu einem Maximalwert zunimmt und dann bis auf den Wert Null absinkt. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionszeit weist darauf hin, daß ein zwischenzeitlich sich bildendes oder endgültiges Reaktionsprodukt die Geschwindigkeit der Reaktion mitbestimmt. Die einfachste Annahme wäre, daß

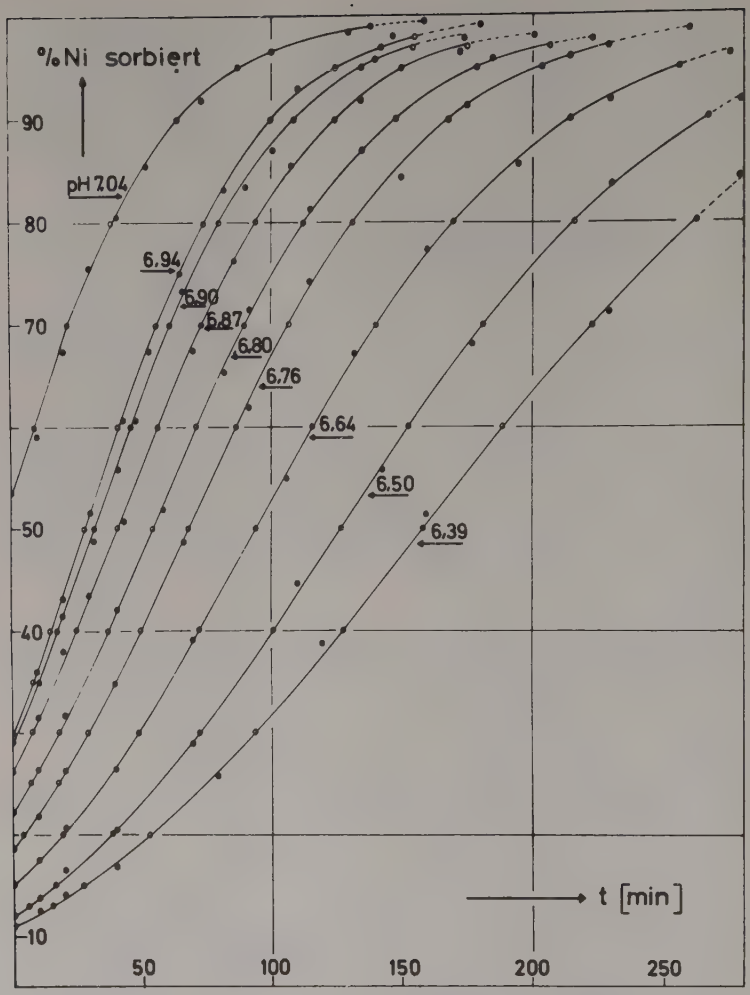


Abb. 13 Zeitlicher Verlauf der Sorption von Ni^{2+}-Ionen an $Al(OH)_3$ bei t = 20°C

(⊖) berechnete Sorptions-Zeit-Kurve nach Gl. 16

(●) gemessene Werte

das sich bildende Adsorbat selbst den Vorgang katalysiert. In einem allgemeinen Ansatz für die heterogene Sorptionsreaktion wird das Nickelion mit dem gleichzeitig aus der Lösung verschwundenen OH^--Ion zu einem nicht näher spezifizierten festen Reaktionsprodukt A (Gleichung 10).

$$Ni^{2+} + nOH^- \longrightarrow Ni(OH)_n^{2+(-n)} \cdot Al(OH)_3$$

$$B \quad + \quad C \quad \longrightarrow \quad A \qquad 10$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist danach proportional der Ni^{2+}- und der OH^--Ionenkonzentration. Das Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich zu

$$\frac{dx}{dt} = K'(b - x) \quad (c - nx)^n \qquad 10a$$

b = Anfangskonzentration an Ni^{2+}-Ionen in der Lösung
c = Anfangskonzentration an OH^--Ionen in der Lösung
x = Konzentration des reagierenden Ni^{2+}-Ions, das sich in der Zeit t chemisch umgesetzt hat
K' = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
n = Molzahl OH^- pro Mol sorbiertes Ni^{2+}-Ion

Ist das entsprechende Adsorbat A in Gleichung 10 selbst Katalysator der Sorptionsreaktion, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit im einfachsten Fall der Katalysatorkonzentration direkt proportional. Wenn a die Anfangskonzentration des Adsorbats ist, so nimmt die Konzentration des Katalysators (identisch mit der Adsorbatkonzentration oder Konzentration der sorbierten Kationen) nach der Zeit t den Wert (a + x) an. Die Gleichung 10 wird zu

$$B + C \xrightarrow[\text{katal.}]{(A)} A \qquad 11$$

und die Gleichung 10a zu

$$\frac{dx}{dt} = K'(a + x)\ (b - x)\ (c - nx)^n \qquad 11a$$

Die integrierte Form der Gleichung 11a für n = 1 ergibt sich über eine Partialbruchzerlegung zu

$$\frac{1}{(a+b)\ (a+c)} \cdot \ln\left(\frac{a+x}{a}\right) + \frac{1}{(c-b)\ (a+b)} \cdot \ln\left(\frac{b}{b-x}\right) + \frac{1}{(b-c)\ (a+c)} \cdot \ln\left(\frac{c}{c-x}\right) = K't \qquad 11b$$

Da die Molzahl der OH^--Ionen, die während der Reaktionszeit mit einem Mol Kationen reagieren, nicht unbedingt gleich eins und nicht einmal konstant sein muß, zeigt die Gleichung 11b nur den Reaktionsverlauf für eines von vielen möglichen stöchiometrischen Verhältnissen während der Reaktion. Sie ist deshalb in dieser Form der Beschreibung des Sorptions-Zeitverlaufs nicht geeignet.

Die hier gewählte Versuchsanordnung läßt es jedoch zu, diese Schwierigkeit zu umgehen. In dem Gleichgewichtsansatz 11a stellt (c - nx) die augenblickliche OH^--Ionenkonzentration dar. Da in allen Versuchen der pH-Wert während der Meßreihe durch kontinuierliche Basenzugabe konstant gehalten wird, bleibt das Glied $(c - nx)^n$ in der Gleichung 11a eine Konstante. (Das verbrauchte nx entspricht genau der zugegebenen OH^--Ionenmenge). Man erhält dann mit $K'' = K'(c - nx)^n$ eine neue Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die definitionsgemäß eine Funktion des pH-Wertes sein muß. Es ergibt sich eine einfache Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = K''\ (a + x)\ \ (b - x) \qquad 12$$

Setzt man die zweite Ableitung der Konzentration nach der Zeit gleich Null, so erhält man den Maximalwert der Geschwindigkeit:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = K''(b - a) - 2K''x = 0 \qquad 13$$

$$x_{max.} = \frac{b - a}{2} \qquad 14$$

(Wendep.)

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit (Gleichung 11a) entspricht in Abb. 13 dem Wendepunkt der Meßkurven. Aus der Gleichung 14 folgt, daß eine Geschwindigkeitszunahme nur erfolgen kann, wenn $b > a$ ist. Bei großen Anfangskonzentrationen von A, z.B. in der Meßkurve mit dem pH-Wert 7,04 in Abb. 13, erfolgt keine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, weil hier offensichtlich $a > b$ ist. Der S-förmige Kurvenverlauf tritt also bei großen Anfangskonzentrationen des Reaktionsproduktes nicht mehr auf.

Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich daraus, daß die Summe aus a (Konzentration der sorbierten Ni^{2+}-Ionen) und b (Konzentration der gelösten Ni^{2+}-Ionen) der zugesetzten Gesamtkonzentration an Ni^{2+}-Ionen $a_{ges.}$ entspricht. Für den Geschwindigkeitsmaximalwert ergibt sich daraus:

$$a + x_{max.} = a + \frac{(a_{ges.} - a) - a}{2} = \frac{a}{2}_{ges.} \qquad 15$$

Daraus folgt, daß alle Sorptionskurven in Abb. 13 unabhängig vom jeweiligen pH-Wert immer bei einer Sorption von 50% der Gesamtmenge sorbierbarer Kationen, einen Wendepunkt und somit das Sorptionsgeschwindigkeitsmaximum haben. Wenn also $a < \frac{a}{2}_{ges.}$ ist, tritt der

beobachtete S-förmige Kurvenverlauf auf. Diese Forderung stimmt gut mit den in Abb. 13 gefundenen Werten überein.

Die zeitliche Abnahme der Kationenkonzentration x in der Lösung ergibt sich aus der integrierten Form der kinetischen Gleichung 12.

$$\int_0^x \frac{dx}{(a+x)(b-x)} = \int_0^t K''\cdot t$$

Durch Zerlegen in Einzelbrüche erhält man:

$$\frac{1}{(a+x)(b-x)} = \frac{V}{(a+x)} + \frac{W}{(b-x)} = \frac{V(b-x) + W(a+x)}{(a+x)\cdot(b-x)}$$

$V(b-x) + W(a+x) = 1$ $\quad (V-W) = 0$ wird als Lösung

$Vb - Vx + Wa + Wx = 1$ $\quad$ vorgegeben

$(Vb + Wa) - (V - W)x = 1$ $\quad V = W$ folgt daraus

$Vb + Wa = 1$ eingesetzt:

$$V = \frac{1}{a+b} \qquad W = \frac{1}{a+b}$$

$$\int_0^x \left[\frac{\frac{1}{a+b}}{(a+x)} + \frac{\frac{1}{a+b}}{(b-x)}\right] dx = K''\cdot t$$

$$\frac{1}{a+b}\int_0^x \left(\frac{1}{a+x} + \frac{1}{b-x}\right) dx = K''\cdot t$$

$$\frac{1}{a+b}\Big|\ \ln(a+x) - \ln(b-x)\ \Big|_0^x = K''\cdot t$$

$$\frac{1}{a+b}\left[\ln(a+x) - \ln(b-x)\right] - \frac{1}{a+b}(\ln a - \ln b) = K''\cdot t$$

$$\frac{1}{a+b}\left(\ln\frac{a+x}{b-x} - \ln a + \ln b\right) = K''\cdot t$$

$$\frac{1}{a+b} \ln \frac{b}{a} \frac{(a+x)}{(b-x)} = K'' \cdot t \qquad 16$$

Für den Wendepunkt ergibt sich als Zeitwert durch Einsetzen von $a_{max.}$ (Gleichung 14) in Gleichung 16

$$t_{W.} = \frac{1}{K'' (a+b)} \ln \frac{b}{a} \qquad 17$$

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Nickelsorption bieten sich nun zwei praktikable Methoden an:

1) Der Zeitwert für $t_{W.}$ ergibt sich aus Abb. 13 jeweils bei genau 50%iger Sorption. Nach Gleichung 15 und Gleichung 17 kann der Zeitwert für den Wendepunkt der Sorptionskurve als Funktion der Gesamtkonzentration geschrieben werden.

$$t_{W.} = \frac{1}{K'' \cdot a_{ges.}} \cdot \ln \frac{(a_{ges.} - a)}{a} \qquad 18$$

Die Gesamtkonzentration ist als bekannte Größe vorgegeben (hier $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Die Anfangssorptionskonzentration a wird aus dem Kurvenverlauf extrapoliert. Die so erhaltene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird in Gleichung 16 eingesetzt und der rechnerisch ermittelte Kurvenverlauf durch stetige Verbesserung des Extrapolationswertes a dem gemessenen Kurvenverlauf angeglichen.

2) Gleichung 16 wird in der Form

$$\ln \frac{b}{a} \cdot \frac{(a+x)}{(b-x)} = f(t) \qquad 19$$

aufgetragen. Die Steigung der so in Abb. 14 erhaltenen Geraden ergibt sich zu $m = K''(a+b)$. Daraus erhält man $K'' = \frac{m}{a_{ges.}}$ l mol^{-1} min^{-1}. Die a- und b-Werte er-

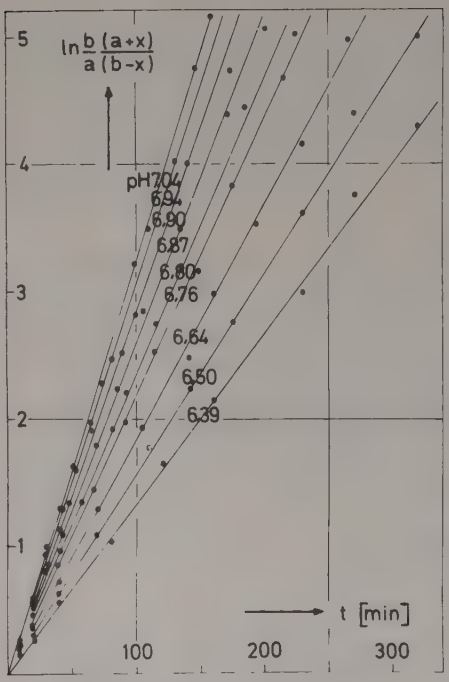


Abb. 14

Ermittlung von K" (Gl. 16) aus der Steigung der Funktion $\ln \frac{b}{a} \frac{(a+x)}{(b-x)} = f(t)$, $m = K''(a+b)$

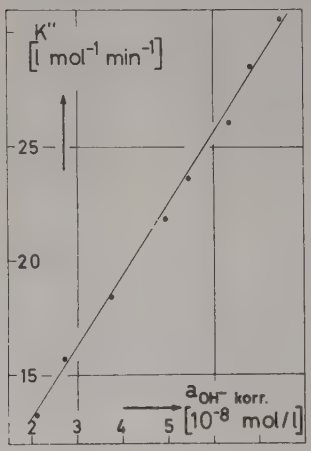


Abb. 15

K" = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Sorptionsreaktion von Nickelionen bei t = 20°C aus Gl. 21

$K'' = K_A \cdot a_{OH^-korr.} + K_B$

hält man durch Extrapolation aus der Zeichnung. Die Extrapolation wird so variiert, daß die Funktion (Gleichung 19) sich optimal der Form einer Geraden nähert. Mit den so erhaltenen Werten für K", a und b kann der Kurvenverlauf, wie er in Abb. 13 gezeichnet wurde, berechnet werden. Den durch die spezielle Versuchsanordnung eliminierten Einfluß der OH^--Ionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit erkennt man in Abb. 14 deutlich an der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit dem pH-Wert. Das muß so sein, da nach Gleichung 12 K" eine Funktion der OH^--Ionenkonzentration ist. Trägt man nun die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die entsprechenden OH^--Ionenkonzentrationen (über $K_{w\ 20^oC}$ korrigiert) auf, so erhält man in Abb. 15 eine Gerade, die die Ordinatenachse bei 7,0 l mol^{-1} min^{-1} schneidet. Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für die Kurvenschar der Nickelsorptionskinetik bei 20^oC ergibt sich danach zu

$$\frac{1}{a+b} \ln \frac{b \cdot (a+x)}{a \cdot (b-x)} = (3{,}11 \cdot 10^8 \cdot a_{OH^-korr.} + 7{,}0) \cdot t. \quad 20$$

Die Sorptionsreaktion des Nickels läßt sich also mit einem relativ einfachen Geschwindigkeitsgesetz als eine durch das Nickel-Aluminiumhydroxidadsorbat katalysierte Reaktion beschreiben. Es wurde nun versucht, die Sorptionskinetik des Kobaltions analog zu beschreiben.

Obwohl der für autokatalytische Reaktionen charakteristische S-förmige Kurvenverlauf bei der Kobaltsorption (Abb. 9) nicht eindeutig zu erkennen war, lassen sich die Kurvenzüge in Abb. 9 trotzdem nach dem gleichen autokatalytischen Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 16) berechnen, weil die Sorptionsgeschwin-

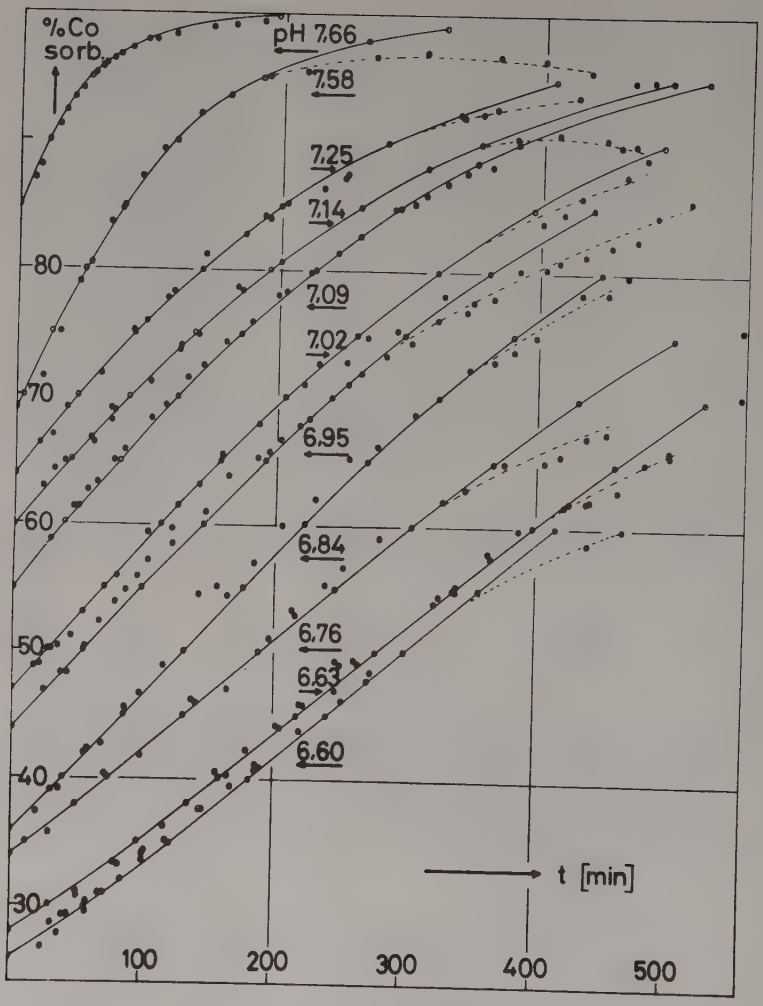


Abb. 16 Zeitlicher Verlauf der Sorption von Co^{2+}-Ionen an $Al(OH)_3$ bei t = 30°C

(⊖) berechnete Sorptions-Zeit-Kurve nach Gl. 16

(●) gemessene Werte

digkeit des Kobaltions bedeutend kleiner ist als die des Nickelions. Bei kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten und höheren Anfangssorptionswerten erscheint die S-Form des Sorptionskurvenzugs nicht so stark ausgeprägt. Mit dem autokatalytischen Geschwindigkeitsansatz in Gleichung 16 läßt sich demnach sowohl die Nickelsorption (Abb. 13) als auch die Kobaltsorption bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 9 20°C, Abb. 16 30°C, Abb. 17 40°C) beschreiben. Gemessener und berechneter Kurvenverlauf stimmen gut überein. Der alterungsunabhängige Teil der Sorptionskinetik bei 50°C (Abb. 18) läßt sich zwar nach dem gleichen Ansatz beschreiben, erscheint aber wegen der relativ wenigen Meßwerte im 1. Teil der jeweiligen Meßkurven als zu willkürlich.

Wie bei der Nickelsorption ergab sich für die Kobaltsorption eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit wachsender OH^--Konzentration, was sich auch zwingend aus dem Ansatz der Gleichung 11a und 16 ergeben muß. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K" werden wiederum gegen die entsprechenden OH^--Ionenkonzentrationen aufgetragen. Man erhält in Abb. 19 für die drei verschiedenen Temperaturen je eine Gerade. Mit der Geradengleichung

$$K'' = K_A \cdot a_{OH^-\ korr.} + K_B \qquad 21$$

ergeben sich zwei pH-wertunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K_A und K_B aus den Steigungen und den Ordinatenabschnitten der Abb. 19.

Tabelle 4

t	20°C	30°C	40°C
K_A min^{-1}	0,48 10^7	0,97 10^7	2,1 10^7
K_B l mol^{-1} min^{-1}	1,1	2,7	6,0

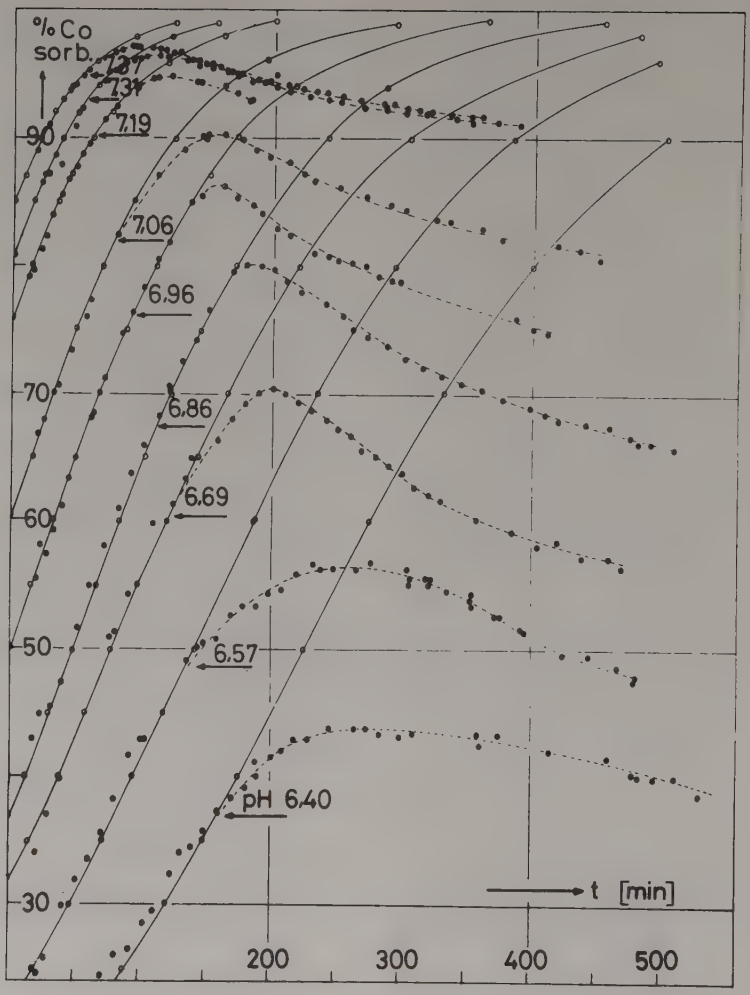


Abb. 17 Zeitlicher Verlauf der Sorption von Co^{2+}-Ionen an $Al(OH)_3$ bei t = 40°C

(⊖) berechnete Sorptions-Zeit-Kurve nach Gl. 16

(●) gemessene Werte

Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für die Kobalt- und Nickelsorption bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen ergibt sich demnach durch Integration der Gleichung 11a zu:

$$\frac{1}{a+b} \ln \frac{b}{a} \cdot \frac{(a+x)}{(b-x)} = (K_A \cdot a_{OH^-\,korr.} + K_B) \cdot t \qquad 22$$

Dieses autokatalytische Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz gilt jedoch nur für die Sorption an relativ alterungsbeständigen Aluminiumhydroxiden. Nach ausführlichen Untersuchungen von Sonntag und Rödel (8) und eigenen im Abschnitt 5.1 beschriebenen Beobachtungen, ist der Alterungsgrad des Hydroxids um so größer, je größer der pH-Wert und je höher die Temperatur der Lösung ist. Infolge der Alterung des Aluminiumhydroxids beobachtet man bei den kinetischen Messungen der Abb. 17 und 18, die bei höherer Temperatur durchgeführt wurden nach einiger Zeit eine starke Desorption der Kobaltionen. Die Desorptionsreaktion wurde bei Messungen (Abb. 9) im tieferen Temperaturbereich erst nach ca. 20 bis 30 Stunden beobachtet und ist hier praktisch ohne Einfluß auf den Sorptionsverlauf. Bei der Suche nach einem allgemein gültigen Geschwindigkeitsgesetz wurde jedoch der die Reaktion beeinflussende Alterungsprozeß des Adsorbens und des Adsorbats bewußt vernachlässigt, weil Alterungsreaktionen der Aluminiumhydroxide so spezifisch sind wie die Hydroxide selbst, und es so viele Hydroxide gibt, wie Herstellungsmethoden angewandt werden. Bei Vernachlässigung der Alterung während der Sorption, kann die Gültigkeit der Gleichung 22 auch für Sorptionsmessungen bei höheren Temperaturen gezeigt werden, wenn man sich auf den ersten Teil der Meßkurven (Abb. 17,18) beschränkt, in dem die Alterungsreaktion noch nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

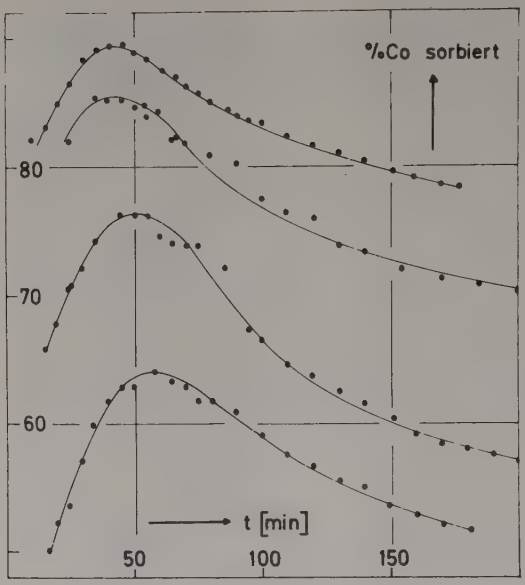


Abb. 18

Zeitlicher Verlauf der Sorption von Co^{2+}-Ionen an $Al(OH)_3$ bei t = 50°C, (●) Meßwerte

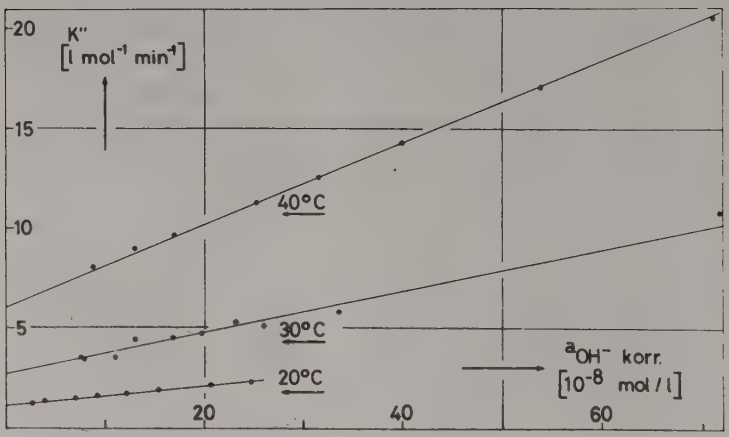


Abb. 19 $K'' = K_A \cdot a_{OH^-\ korr.} + K_B$

K'' = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Sorptionsreaktion von Kobaltionen bei 20°C, 30°C und 40°C aus Gleichung 21

Der Kurvenverlauf in Abb. 17,18 bleibt jedoch interessant, da er qualitative Aussagen über die Sorptionsbindung im Adsorbat zuläßt. Die Desorption infolge Alterung des Hydroxids bestimmt den Kurvenverlauf umso eher, je höher die Temperatur und ja größer der pH-Wert ist (Abb. 16,17,18). Die Verschiebung des Kurvenmaximums bei größeren pH-Werten und höherer Temperatur zu kleineren Zeitwerten entspricht der bereits erwähnten Zunahme der Alterungsgeschwindigkeit des Aluminiumhydroxids mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur. Da gealterte Aluminiumhydroxide durch Kondensation, Fremdanionenausbau und partieller Kristallisation zu Böhmit und Bayerit ein kleineres Sorptionsvermögen zeigen, wird die Desorptionsreaktion in Abb. 17,18 verständlich.

Auffallend ist jedoch, daß bei den 40°C-Kurvenzügen (Abb. 17) die Anfangssorptionswerte unter den geschätzten Werten für das Desorptionsplateau liegen, während sie bei den 50°C-Kurvenzügen (Abb. 18) darüberliegen. Außerdem sind die Plateauwerte für 50°C bei vergleichbarer korrigierter OH^--Ionenkonzentration kleiner als die bei 40°C. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß das Adsorbat eine feste Sorptionsverbindung aus Aluminium- und Kobalthydroxiden darstellt, das selbst durch einen Alterungsprozeß stabilisiert wird. Ist die Alterungsgeschwindigkeit des Aluminiumhydroxids (bei 50°C) größer als die Alterungsgeschwindigkeit des Adsorbats, so überwiegt die Desorption. Altert das Aluminiumhydroxid langsamer (bei 40°C, 30°C, 20°C) überwiegt die Sorptionsreaktion, sodaß Sorptionszunahmen über den Anfangssorptionswert hinaus zu beobachten sind.

Diese Annahme einer spezifischen Adsorbatalterung entspricht der in 5.3 beobachteten Oxidationsanomalie im

basischen Bereich und der zunehmenden Oxidationshemmung des Co^{2+}-Adsorbats mit der Zeit. Außerdem wurde in einer vorangegangenen Arbeit (7) und in weiteren hier nicht beschriebenen Sorptionskurven ($a_{sorb.\ Co^{2+}} = f(pH)$) eine Zunahme der relativen Co^{2+}-Sorption mit steigender Kobaltgesamtkonzentration bei gleichem pH-Wert gefunden. Diese Beobachtung läßt sich nur durch eine Verbindungsbildung des Kobaltions mit dem Aluminiumhydroxid erklären.

5.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Kobaltsorptionsreaktion

Bei allen Sorptionsuntersuchungen wurde stets der Versuch unternommen den Bindungscharakter des Adsorpts (gebundene Form des Adsorptivs) entweder als Physisorption oder als Chemisorption zu identifizieren. Meist wurde der bei dem Sorptionsvorgang als Sorptionswärme freiwerdende Energiebetrag zur Klassifizierung herangezogen. Die Chemisorption sollte Sorptionswärmen von mehr als 10 kcal/mol aufweisen, und Physisorption sollte vorliegen, wenn kleinere Sorptionswärmen gemessen wurden. Dieser willkürlichen Einteilung folgten genauere Charakterisierungen der beiden Sorptionstypen (58), die neben der Sorptionswärme, Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie, Temperaturbereich und Spezifität der Sorption berücksichtigten. In diesem Zusammenhang hat es sich als nützlich erwiesen die möglichen Sorptionsvorgänge der untersuchten Sorptionsreaktion in sogenannten Potentialdiagrammen darzustellen. Die Kurven geben die jeweilige Größe der potentiellen Energie des Adsorpts an, wobei als Nullpunkt die Energie des unendlich weit entfernten Adsorptivs gewählt wurde. Obwohl sich erst wenige Potentialkurven berechnen ließen (59) (in Lösung bisher keine),

ist die allgemeine Aussage solcher Diagramme trotzdem geeignet, Gegebenheiten aufzuzeigen, die häufig bereits zur Charakterisierung des jeweils vorliegenden Sorptionssystems ausreichen.

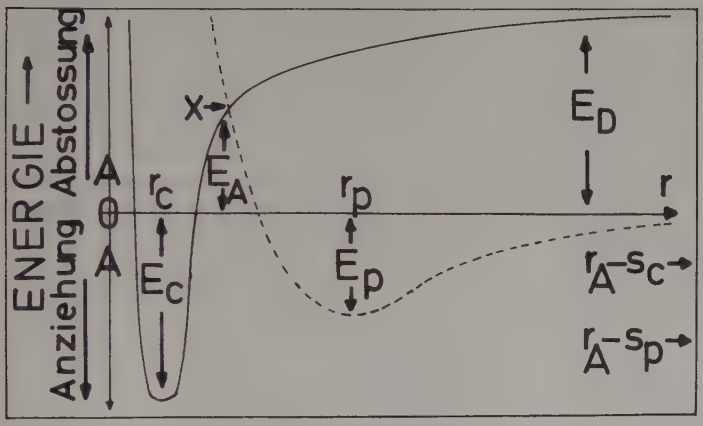


Abb. 20 Potentielle Energie für Physi- und Chemisorption des Adsorptivs S an dem Adsorbens A als Funktion des "Bindungsabstands" (6)

A : Adsorbensoberfläche
E_c : Chemisorptionswärme
r_c : Abstand Adsorbens - Adsorptiv im chemisorbierten Zustand
E_A : Aktivierungsenergie beim Übergang von der Physi- zur Chemisorption
E_p : Physisorptionswärme
r_p : Abstand Adsorbens - Adsorptiv im physisorbierten Zustand
$r_A - s_c$: Potential-Abstandsfunktion im chemisorbierten Zustand
$r_A - s_p$: Potential-Abstandsfunktion im physisorbierten Zustand
E_D : Dissoziationsenergie der Metallaquosäure

In Abb. 20 sind deshalb die Potentialkurven für die Physisorption (gestrichelte Linie) und die Chemisorption (durchgezogene Linie) dargestellt. Bei der Physisorptionsreaktion gibt das Adsorptiv auf seinem Reaktionsweg bis zur stabilsten Bindung die Energie E_p ab, ohne Aktivierungsenergie aufwenden zu müssen, ein Vorgang, wie er sich zum Beispiel beim Aufbau einer Doppelschicht abspielt. Bei der Chemisorption muß die Dissoziationsenergie der Metallaquosäure E_D, z.B. $\left[Co(H_2O)_6\right]^{2+}$, aufgewendet werden, ehe die eigentliche Adsorptionsenergie E_c wieder frei wird. In E_c/r_c bildet sich dann das stabilste Chemiadsorpt. Bei vorgelagerter Dissoziation und anschließender Physisorption kann trotzdem Chemisorption erfolgen, wenn die in Abb. 20 gezeigte Aktivierungsenergie E_A aufgebracht wird. Der Reaktionsweg wäre:

$+ E_p - E_p - E_A + E_A + E_c$

(ein positives Vorzeichen soll die vom Adsorptionssystem abgegebene Energie anzeigen)

Bei entsprechender Verschiebung der Physi- und Chemisorptionspotentialkurven wäre der Schnittpunkt X auch auf der Potentialnullinie denkbar, sodaß keine Aktivierungsenergie aufgewandt werden muß und trotzdem eine Chemisorption als Endzustand vorliegt. Daraus folgt, daß Aktivierungsenergie (oder Dissoziationsenergie bei fehlender vorgelagerter Physisorption) bei Chemisorptionsbindungen nicht notwendigerweise beobachtet werden muß, daß aber die bei einer Sorptionsreaktion gemessene Aktivierungsenergie ein hinreichendes Kriterium für die Chemisorptionsreaktion ist, da Physisorption das Auftreten einer Aktivierungsenergie ausschließt. Es ist deshalb zu prüfen, ob die Reaktions-

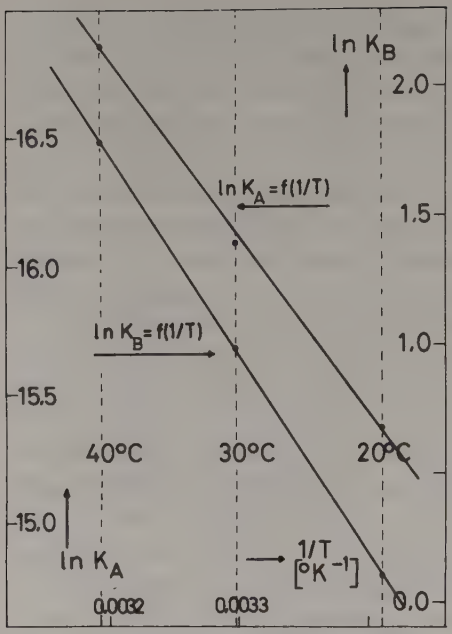
geschwindigkeitskonstanten der Kobaltsorption bei verschiedenen Temperaturen eine Aussage über die Aktivierungsenergie zulassen. Dabei ist das Ergebnis, ob Aktivierungsenergie benötigt wird oder nicht, für die Fragestellung wichtiger als der zahlenmäßige Betrag.

Die Arrheniusgleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten läßt die Berechnung der Aktivierungsenergie in einfacher Weise zu, wenn Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden.

$$\ln K = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \qquad 23$$

Die aus Abb. 19 erhaltenen pH-unabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K_A und K_B (Tabelle 4) wurden in Abb. 21 als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dargestellt. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden kann nach der Gleichung 23 die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden.

Für die Abschätzung der Aktivierungsenergie der Sorptionsreaktion war es wesentlich, daß die temperaturkorrigierten Werte der OH^--Ionenkonzentrationen als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten in Abb. 19 dargestellt wurden. Da das Ionenprodukt des Wassers mit der Temperatur steigt, liegt bei gleichem pH und höherer Temperatur eine höhere OH^--Ionenkonzentration vor. Höhere OH^--Ionenkonzentrationen ergeben jedoch größere Geschwindigkeitskonstanten, sodaß selbst bei nicht aktivierter Sorptionsreaktion eine scheinbare Aktivierungsenergie gemessen worden wäre, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine Funktion der OH^--Ionenkonzentration ist. Aus den "pH-neutralen" Konstanten in Abb. 21 wude über die integrierte 2 Punkteform



der Arrheniusgleichung die durchschnittliche Aktivierungsenergie errechnet.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad 24$$

$$E_A = R \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}$$

E_A = Aktivierungsenergie
T = absolute Temperatur
R = Gaskonstante
K = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Tabelle 5

t °C	T °K	1/T 10^{-3} °K^{-1}	K_A 10^7 10^7 min^{-1}	ln K_A	K_B l/mol min	ln K_B
20	293,2	3,411	0,48	15,38	1,1	0,10
30	303,2	3,298	0,97	16,09	2,7	0,99
40	313,2	3,193	2,1	16,86	6,0	1,79

Aus den in Tabelle 5 zusammengestellten Werten ergab sich für die Funktion ln K_A = f(1/T) eine durchschnittliche Aktivierungsenergie $\overline{E_A}$ = 13,5 Kcal/mol, und für ln K_B = f(1/T) ein Wert von $\overline{E_A}$ = 15,5 Kcal/mol. Die Abweichung ergibt sich bei der graphischen Ermittlung von K_A und K_B aus Abb. 19, da eine geringfügige Erhöhung des K_A-Wertes eine Verringerung des K_B-Wertes bewirkt und umgekehrt. Es darf deshalb als Mittelwert der Aktivierungsenergie der Kobaltsorptionsreaktion $\overline{E_A}$ = 14,5 Kcal/mol angenommen werden. Diese gut bestimmbare Aktivierungsenergie charakterisiert die Sorptionsreaktion eindeutig als Chemisorption. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur läßt keine andere Deutung zu.

Es ist jedoch auch denkbar, daß verschiedene Alterungszustände des Adsorpts auf dem Reaktionsweg in Abb. 20 nacheinander durchlaufen werden, wobei der Endzustand die größte Sorptionswärme freisetzt und die größte Stabilität besitzt. Das Potentialkurvenbild der Abb. 20 müßte dann durch eine Zeitkoordinate, die senkrecht auf der Energie- und Abstandskoordinate steht, ergänzt werden. Das dreidimensionale Bild ergäbe als stabilsten Sorptionszustand die tiefste Potentialmulde. Auch dieser denkbare Reaktionsweg würde die nach Gleichung 24 berechnete Aktivierungsenergie benötigen, sodaß als Endzustand ebenfalls ein chemisorbiertes Adsorpt vorliegen muß.

5.2.4 Ableitung einer allgemeinen Form zur Berechnung und Interpretation von Sorptionskurven der Form $pH = f(a_{sorb.})$

In Zusammenhang mit den Untersuchungen in 5.1 am Aluminiumhydroxid wurde das gefällte Hydroxidgel als eine teilweise polymerisierte, mehrbasige Lewis-Säure beschrieben.

Analog der Beschreibung von Friedel-Crafts Alkylierung und Acylierung werden nucleophile Ionen und Moleküle aus der Lösung die Elektronenlücken besetzen und ein loses Assoziat mit dem Hydroxid bilden. Als Reaktionspartner des elektrophilen $Al(OH)_3$ bieten sich Wasser, OH^-- und ClO_4^--Ionen an. Zwischen der Sorption von OH^--Ionen und Wasser kann prinzipiell nicht unterschieden werden, da die Dissoziation des sorbierten Wassers an der Oberfläche des Hydroxids erfolgen kann, sodaß ein OH^--$Al(OH)_3$-Assoziat übrig bleibt. Diese Sorptionsreaktion ist gegenüber anderen denkbaren Reaktionen durch den großen Überschuß des Adsorptivs (H_2O) in wässriger Lösung begünstigt. Das stark elektrophile $Al(OH)_3$ begünstigt außerdem die Dissoziation des bereits sorbierten Wassers durch Verringerung der Elektronendichte in der O-H Bindung, sodaß die resultierende OH^--Konzentration auf der Oberfläche des Hydroxids größer ist als die durch das Ionenprodukt des Wassers gegebene OH^--Ionenkonzentration in der Lösung.

Die höhere OH^--Ionenkonzentration auf der Oberfläche des Hydroxids bewirkt bei Anwesenheit von Metallkationen in der Lösung die Bildung von unlöslichen Metallhydroxokomplexen an der Oberfläche, die auf Grund ihrer Massenwirkungskonstanten in Lösung praktisch nicht vorhanden sind. Die der Sorption vorgelagerte

Assoziation zu Metallhydroxokomplexen ist prinzipiell sehr schnell, sodaß die Verbindungsbildung zwischen den Metallhydroxokomplexen und dem $Al(OH)_3$ zur geschwindigkeitsbestimmenden eigentlichen Sorptionsreaktion wird. Aus diesem Ansatz läßt sich eine mathematische Beschreibung entwickeln, die es sowohl erlaubt, gemessene Sorptionskurvenzüge der allgemeinen Funktion $a_{Me}{}^{z+} = f(pH)$ zu berechnen, als auch quantifizierbare Aussagen über die Stöchiometrie des Adsorptivs zu machen. Außerdem lassen sich die Anfangssorptionswerte der kinetischen Meßkurven in Abb. 9, 13, 16 und 17 mit diesem Modell mathematisch beschreiben und sinnvoll interpretieren.

Die Assoziationsreaktion des Metallkations in der Lösung ergibt sich allgemein formuliert zu:

$$Me^{z+} + n\ OH^- \rightleftharpoons \underset{(a_{frei})}{Me(OH)_n^{-(z-n)+}} \qquad 25$$

$n \geq 0$

z = Ladung des Metallkations

Die der physikalischen Wirklichkeit eher entsprechende Formulierung des Metallkations als Aquokomplex

$$\left[Me(H_2O)_6\right]^{z+} \rightleftharpoons \left[Me(H_2O)_{(6-n)}(OH)_n\right]^{(z-n)+} + nH^+ \qquad 25a$$

führt formal zu dem gleichen Ergebnis und wurde im Modell nur aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht verwendet. Auf der Aluminiumhydroxidoberfläche $Al(OH)_3(OH)_x^-$ ergibt sich die Verbindungsbildung zu höher aggregierten Metallhydroxokomplexen formal über die Gleichung 26

$$Me(OH)_n^{(z-n)+} + Al(OH)_3(OH)_x^- \rightleftharpoons \underset{(a_{sorb.})}{Al(OH)_3Me(OH)_2(OH)^-_{(x-z+n)}}$$
$$(a_{frei})$$

26

Diese eigentliche Sorptionsreaktion verläuft heterogen. Deshalb wird zur quantitativen Beschreibung der Gleichung 26 die Langmuirsche Adsorptionsisotherme verwendet:

$$a_{sorb.} = \frac{a_{max.} \cdot a_{frei}}{b + a_{frei}} \qquad 27$$

Da in unserem Fall die sorbierten Mengen stets klein gegenüber dem am Hydroxid maximal sorbierbaren $a_{max.}$ ist, vereinfacht sich Gleichung 27 praktisch auf einen der Nernstschen Verteilung in 2 Phasen analogen Ansatz.

$$a \gg a_{frei}$$

$$\frac{a_{frei}}{a_{max.}} \approx 0$$

$$a_{sorb.} = \frac{a_{frei}}{\frac{b}{a_{max.}} + \frac{a_{frei}}{a_{max.}}}$$

$$a_{sorb.} = \frac{a_{frei}}{b'} \qquad 28$$

Wenn Sorption eintritt, wird b' viel kleiner als 1 sein, da a_{frei} zumeist schon sehr klein ist (a_{frei} ist nicht die gesamte freie Metallkationenkonzentration, sondern nur die Konzentration an $Me(OH)_n^{(z-n)+}$ in der Lösung).

Das Gleichgewicht in Gleichung 25 kann über n Gleich-

gewichte mit n Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden. In diesem Zusammenhang ist es jedoch sinnvoller die Gleichgewichtsbeziehung über $\beta_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_i$ (β_n = Bruttodissoziationskonstante) auszudrücken.

$$\beta_n = \frac{a_{Me^{z+}} \cdot a_{OH^-}^{\,n}}{a_{frei}} \qquad 29$$

Gleichung 28 eingesetzt in Gleichung 29 ergibt:

$$\beta_n = \frac{a_{Me^{z+}} \cdot a_{OH^-}^{\,n}}{a_{sorb.} \cdot b'}$$

$$a_{OH^-}^{\,n} = \frac{a_{sorb.} \quad b' \cdot \beta_n}{a_{Me^{z+}}}$$

$$n \cdot \log a_{OH^-} = \log \beta_n \cdot b' + \log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}}$$

$$-\,pOH = \frac{1}{n} \cdot \log \beta_n \cdot b' + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}} \qquad 30$$

$$pOH + pH = pK_w \qquad 31$$

Gleichung 31 eingesetzt in Gleichung 30 ergibt:

$$pH = pK_w + \frac{1}{n} \log \beta_n \cdot b' + \frac{1}{n} \log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}} \qquad 32$$

Die in Zusammenhang mit dieser Arbeit weniger interessierende Gleichung für sehr große Adsorptivkonzentrationen ergibt sich ohne die Vereinfachung in Gleichung 28 zu:

$$pH = pK_w + \frac{1}{n} \log \beta_n \cdot b + \frac{1}{n} \log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}} - \frac{1}{n} \log (a_{max.} - a_{sorb.})$$

32a

Trägt man den Logarithmus des jeweiligen Verhältnisses der sorbierten Metallionenkonzentration zur frei in der Lösung vorhandenen Metallionenkonzentration gegen den pH-Wert auf (Gleichung 32), so ergibt sich eine Funktion, deren reziproke Steigung n ist. Das stöchiometrische Verhältnis des Adsorptivs von Me^{z+} : OH^- läßt sich so relativ gut bestimmen.

Bei 50%iger Sorption der Gesamtmetallionenkonzentration wird

$$a_{sorb.} = a_{Me^{z+}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{n} \log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}} = 0$$

Man erhält so als Ordinatenabschnitt der Funktion: $pK_w + \frac{1}{n} \log \beta_n b'$. Das Ionenprodukt des Wassers ist bekannt, 1/n wurde aus der Steigung der Funktion ermittelt und die zugehörigen β_n-Werte der meisten Metallhydroxokomplexe sind bereits gemessen worden (60). Somit kann die Langmuirkonstante b' aus dem Ordinatenabschnitt bestimmt werden. Da die maximal sorbierbare Konzentration $a_{max.}$ der Konstante b' direkt proportional ist (Gleichung 28), läßt der Ordinatenabschnitt der Funktion quantitative Aussagen über die Sorptionsfähigkeit des Adsorbens zu. Die Anwendung dieser Funktion ermöglicht auf einfache Weise das Studium von Alterungsvorgängen am Adsorbens. Die im allgemeinen verringerte Sorptionsfähigkeit des gealterten Adsorbens würde einen größeren Ordinatenabschnitt der Funktion

$$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}}) \text{ an der Stelle } a_{sorb.} = a_{Me^{z+}}$$

bewirken. Alterungsprozesse werden damit zahlenmäßig erfaßbar, sind aber im Zusammenhang mit dieser Arbeit nicht näher untersucht worden.

In den Berechnungen wird vereinfachend $a_{Me}{}^{z+}$ stets als freie gemessene Metallionenkonzentration verwendet. Tatsächlich ist die gemessene Metallionenkonzentration jedoch $a_{Me}{}^{z+} + a_{Me(OH)}{}^{(z-n)}{}_{frei}$. Da die Metallhydroxokomplexkonzentration jedoch sehr klein ist, darf diese Vereinfachung vorgenammen werden. Am Beispiel des beständigsten Kobalthydroxokomplexes $Co(OH)^+$ ergibt sich aus der Gleichgewichtskonstanten

$$Co^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Co(OH)^+ \qquad \log K_1 = 4{,}2 \quad (60)$$

ein Fehler von mehr als 1% erst bei pH-Werten, die größer sind als pH 7,8, wenn $a_{Me(OH)}{}^{(z-n)+}$ vernachlässigt wird. Bei allen Sorptionsreaktionen, bei denen die Metallhydroxokomplexkonzentrationen im vermessenen pH-Bereich mit mehr als 1% an der Gesamtkonzentration der nicht sorbierten Metallionenkonzentration beteiligt sind, muß $a_{Me}{}^{z+}$ in Gleichung 32 entsprechend verringert werden. Der Korrekturwert ergibt sich aus den jeweiligen Gleichgewichtskonstanten.

Im Gegensatz zu Simoes Redinha (61), der am Beispiel der Sorption des Kobalts am Aluminiumhydroxid die Beteiligung der Metallhydroxokomplexe wegen zu geringer Konzentration vom Sorptionsmechanismus ausschließt, beschreibt das hier entwickelte Modell ein sorptionsbestimmendes Teilchen in der Lösung, dessen Konzentration meist kleiner ist als 0,1 %. Diese Vorstellung eines dem Sorptionsschritt vorgelagerten Gleichgewichtes mit kleinen Konzentrationswerten, ist nicht ungewöhnlich. In der gesamten modernen Katalysatorenchemie und insbesondere bei der Interpretation spezi-

fischer Aktivierungsenergien werden ähnliche Modelle verwendet.

Die Darstellung der Sorptionsfunktion $a_{sorb.} = f(pH)$ in der Form (Gleichung 32)

$$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}})$$

führt zu unterschiedlichen Kurven, deren Interpretation spezifische Aussagen über die Zahl der OH^--Liganden des sorptionsbestimmenden Metallhydroxokomplexes ermöglicht. An Hand ausgewählter Beispiele sollen verschiedene denkbare und zum Teil bereits beobachtete Fälle interpretiert werden.

1) Ergibt die Funktion

$$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}})$$

eine Parallele zur pH-Achse, dann erhält man für n den Wert Null. In diesem Fall ist das Kation oder ein möglicher Aquokomplex des Kations sorptionsbestimmend, da die OH^--Ligandenzahl Null ist. Der gemessene Sorptionswert ist dann nicht pH-abhängig. Diese Beobachtung wurde bei der Sorption von Co^{2+}-Ionen an Aluminiumhydroxid im unteren pH-Bereich (7) und weitaus stärker noch bei der Sorption von Co^{2+}-Ionen an Eisenhydroxidgelen gemacht. In Abb. 22 und Abb. 23 werden die Sorptionsmeßwerte des $\left[Co(H_2O)_6\right]^{2+}$-Komplexes durch die gestrichelte Linie dargestellt. Die Sorption der Metallhexaaquosäure ist gerade im unteren pH-Bereich wahrscheinlicher, da die höhere H^+-Ionenkonzentration die Dissoziation in Protonen und korrespondierende Base zurückdrängt,

$$\left[Co(H_2O)_6\right]^{2+} \rightleftharpoons \left[Co(H_2O)_5(OH)\right]^{+} + H^{+} .$$

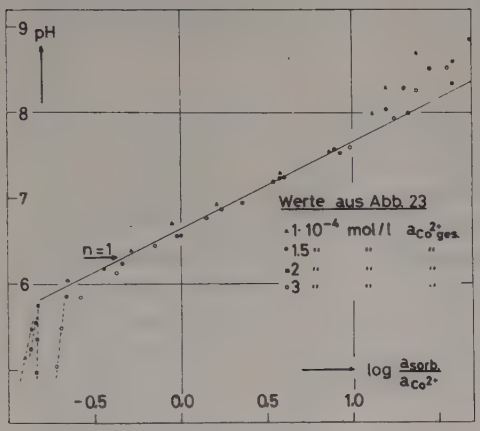


Abb. 22:

Graphische Ermittlung der OH^--Ligandenzahl n aus der Geradensteigung $m = \frac{1}{n}$ nach Gl. 32

$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Co^{2+}}})$

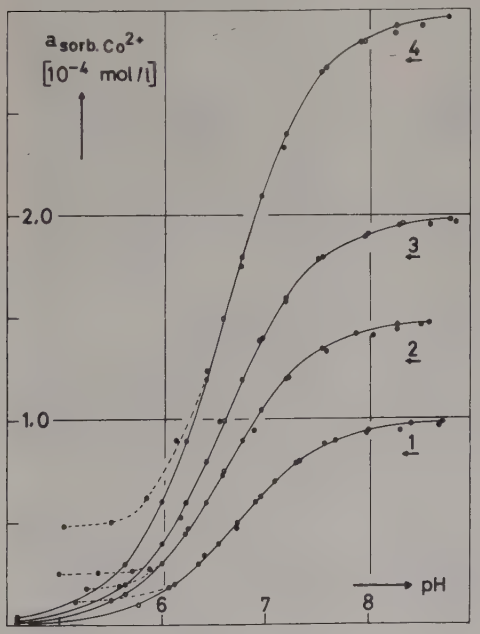


Abb. 23:

Gemessener (●) und berechneter (⊖) Kurvenverlauf der Co^{2+}-Ionensorption in Abhängigkeit vom pH-Wert

1. 1 10^{-4} mol/l Co^{2+}
2. 1,5 10^{-4} mol/l Co^{2+}
3. 2 10^{-4} mol/l Co^{2+}
4. 3 10^{-4} mol/l Co^{2+}

2) Die Funktion

$$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}})$$

ergibt eine Gerade mit der Steigung 1. Man erhält dann für die OH^--Ligandenzahl den Wert n = 1 (Kurven in Abb. 22 und 23). Berechnete und gemessene Kurvenzüge sind identisch. Die Sorptionswerte der Cadmiumsorption an $Al(OH)_3$ (54) ergeben ebenso wie die Cadmiumsorptionskurven der Form $a_{sorb.} = f(pH)$ (62) die OH^--Ligandenzahl 1 (Abb. 24, 25). Bei diesen Sorptionsbeschreibungen ist nach dem hier entwickelten Modell das Teilchen $Me(OH)^+$ sorptionsbestimmend.

3) Die Funktion

$$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}})$$

wird durch mehrere Geraden beschrieben, die mit zunehmenden pH-Werten geringere Steigungen zeigen. In diesem Fall bestimmen verschiedene Teilchenarten das Sorptionsgeschehen in jeweils abgegrenzten pH-Bereichen. Wird z.B. wegen zunehmender OH^--Ionenkonzentration in der Lösung die $Co(OH)_2$-Sorption neben der $Co(OH)^+$-Sorption wahrscheinlich, so erhält man für n gebrochene Zahlen, aus denen sich das Mischungsverhältnis $Co(OH)^+ : Co(OH)_2$ im Adsorpt berechnen läßt. Erhält man z.B. die OH^--Ligandenzahl n = 1,5, so kann das Adsorpt formal als Gemisch aus 50% $Co(OH)^+$ und 50% $Co(OH)_2$ beschrieben werden, falls höhere Aggregationen auf Grund des pH-Wertes nicht möglich sind. Sonst wäre jedoch auch die Sorption als $Co_4(OH)_6^{2+}$ denkbar. Eine Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten läßt das Modell nicht zu. Eine Abschätzung ist nur bei Kenntnis der jeweiligen pK-Werte möglich.

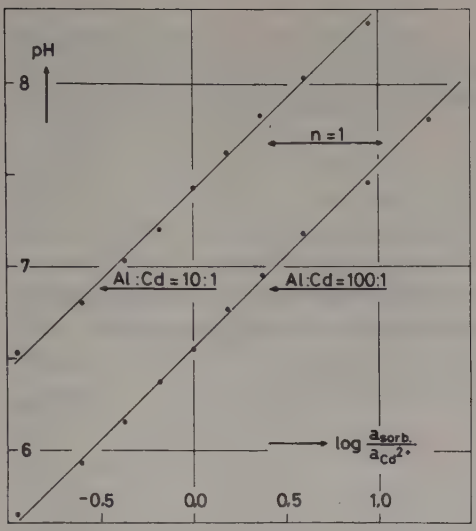


Abb. 24:

Graphische Ermittlung der OH^--Ligandenzahl n aus der Geradensteigung $m = \frac{1}{n}$ (Cd^{2+}- Sorption) nach Gl. 32,

$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Cd^{2+}}})$

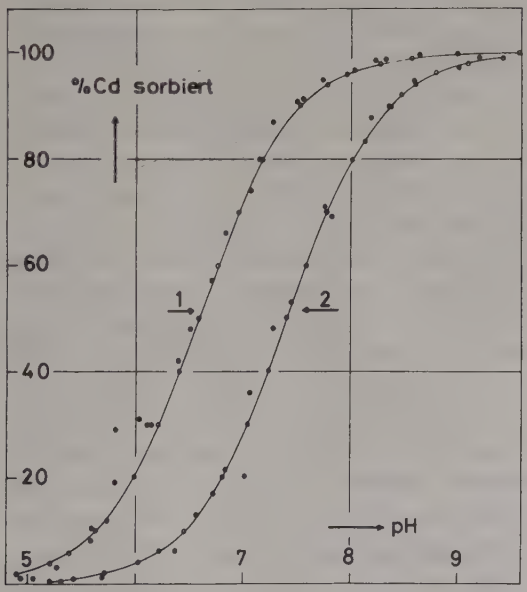


Abb. 25:

Gemessener (●) und berechneter (⊖) Kurvenverlauf der Cd^{2+}-Ionensorption in Abhängigkeit vom pH-Wert (62)

1. Al : Cd = 100 : 1
2. Al : Cd = 10 : 1

4) Die pK-Werte der einzelnen Metallhydroxokomplexgleichgewichte liegen zahlenmäßig so eng beieinander, daß die Funktion

$$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}})$$

eine Kurve mit stets kleiner werdender Steigung darstellt. Die Steigung nimmt dann asymptotisch gegen den reziproken Wert der höchsten Ligandenzahl ab.

5) Wird die Steigung der Funktion

$$pH = f(\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}})$$

mit zunehmendem pH-Wert größer, dann wäre der unwahrscheinliche Fall eingetreten, daß bei steigender OH^--Ionenkonzentration die OH^--Ligandenzahl in den Metallhydroxokomplexen kleiner wird. Dieser Sorptionseffekt ergibt sich jedoch scheinbar, wenn die im Ansatz vereinfachende Gleichsetzung von $a_{frei} = a_{Me^{z+}}$ unzulässig wird, was besonders in höheren pH-Bereichen auftreten kann. Die in den Berechnungen verwendete, gemessene freie Kationenkonzentration ist stets größer als die theoretisch geforderte Konzentration $a_{Me^{z+}}$. Einerseits kann das sorptionsbestimmende Teilchen $Me(OH)^+$ selbst den Wert a_{frei} vergrößern, zum anderen können lösliche Metallate (z.B. Kobaltate) $a_{sorb.}$ verringern und a_{frei} vergrößern. In beiden Fällen würde $\log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}}$ zu klein angesetzt und die resultierende Steigung $1/n$ zu groß werden. Korrekturen dieser scheinbaren Ligandenzahlverringerung bei steigenden pH-Werten können nur vorgenommen werden, wenn die pK-Werte der entsprechenden Metallhydroxokomplexe bekannt sind.

Mit Hilfe dieser allgemeinen Modellvorstellung, und der sich daraus ergebenden mathematischen Beschreibung der

Sorptionskurven lassen sich nicht nur Kationensorptionen an Aluminiumhydroxiden, sondern prinzipiell alle Kationensorptionen an beliebigen Metallhydroxiden beschreiben. So ist es zum Beispiel möglich, alle von M. Scheffler (63) gemessenen Sorptionszüge der Sr^{2+}-Ionen an $Fe(OH)_3$, in guter Näherung zu berechnen. In Abb. 26 wird z.B. der gemessene und berechnete Kurvenverlauf am Beispiel der Sorption Fe : Sr = 2000 : 1 gegenübergestellt. Die OH^--Ligandenzahl des $Sr(OH)_n^{(z-n)+}$ ergab sich nach Gleichung 32 zu n = 1,60. Auch die Mitfällung von Cd^{2+}-Ionen mit $Cr(OH)_3$ als Funktion des pH-Wertes (64) läßt sich mit diesem Modell rechnerisch gut beschreiben.

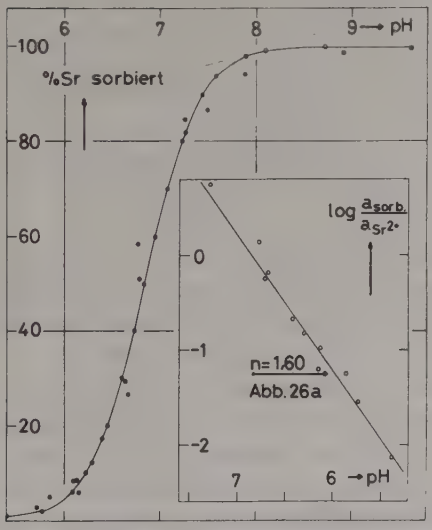


Abb. 26:

Gemessener (●) und berechneter (⊖) Kurvenverlauf der Sr^{2+}-Ionensorption an $Fe(OH)_3$
Fe : Sr = 2000 : 1

Abb. 26a

Ermittlung der OH^--Ligandenzahl aus $m = \frac{1}{n}$ nach Gl. 32

Im Zusammenhang mit der hier vorliegenden Arbeit ist interessant, daß das oben entwickelte Modell auch eine einfache Beschreibungsmöglichkeit für die Anfangssorp-

tionswerte der kinetischen Meßkurven in 5.2.1 und 5.2.2 bietet. In Abb. 9, 13, 16 und 17 nehmen die Angangssorptionswerte der Co^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen mit steigenden pH-Werten zu. Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden die Anfangssorptionswerte graphisch extrapoliert, ohne daß über deren Größe und pH-Abhängigkeit eine Aussage gemacht werden konnte. Trägt man nun nach der Gleichung 32 den Logarithmus des Verhältnisses der Anfangssorptionswerte zu den jeweiligen freien Kationenkonzentrationen gegen den pH-Wert auf, so erhält man (Abb. 27 und 28) Geraden, deren Steigung $\frac{1}{n} = 1$ ist. Die Sorptionskinetik der beiden hier untersuchten Kationen verläuft danach am Anfang über das Teilchen $Me(OH)^{+}$. Interessant ist dabei, daß bei höheren pH-Werten sowohl bei der Co^{2+}- als auch bei der Ni^{2+}-Sorption (nur ein Meßpunkt) die Meßpunkte durch Gerade mit kleinerer Steigung beschrieben werden. Nach Gleichung 32 bedingt eine kleinere Steigung eine größere OH^{-}-Ligandenzahl ($m = \frac{1}{n}$). Ebenso auffällig ist, daß für die Meßwerte der $40^{o}C$-Sorptionskurve aus Abb. 17, ab pH 6,7 eine OH^{-}-Ligandenzahl für die Anfangssorption von praktisch 2 ($n = 1,93$) errechnet wird. Die steigende Zahl der OH^{-}-Liganden der sorptionsbestimmenden Teilchen in den Anfangssorptionswerten erklärt sich einfach über die wachsende OH^{-}-Konzentration in den Metall- Metallhydroxokomplexgleichgewichten. Die scheinbare Anomalie bei $40^{o}C$ wird erklärbar, wenn man berücksichtigt, daß die OH^{-}-Ionenkonzentration bei vergleichbaren pH-Werten wegen der Temperaturabhängigkeit des Ionenproduktes des Wassers bedeutend größer geworden ist. Die höhere OH^{-}-Ionenkonzentration begünstigt in diesem Fall die Bildung des $Co(OH)_2$ schon am Anfang der Sorption.

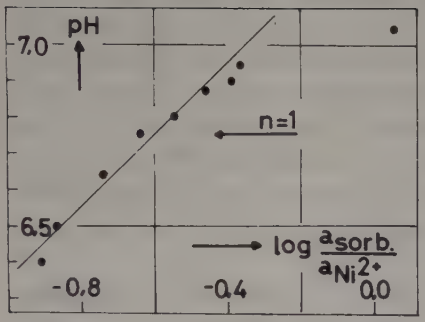


Abb. 27:

Ni^{2+}-Ionensorption aus Abb. 13 für t = 0 (Ermittlung der OH^--Ionenligandenzahl nach Gl. 32)

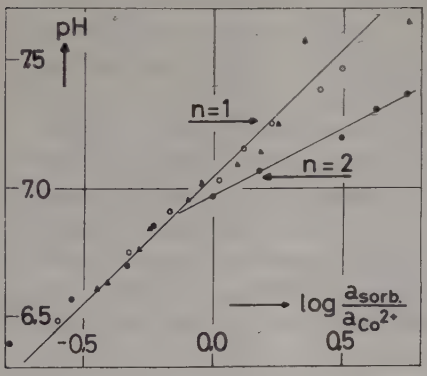


Abb. 28:

Co^{2+}-Ionensorption aus Abb. 9, 16, 17 für t = 0 (Ermittlung der OH^--Ionenligandenzahl nach Gl. 32) (o): 20°C, (▲): 30°C, (●): 40°C

Prüft man die OH^--Ligandenzahl des sorptionsbestimmenden Metallhydroxokomplexes bei einer kinetischen Meßreihe zu unterschiedlichen Zeiten nach, so ergibt sich über Gleichung 32 eine Zunahme der Ligandenzahl n mit wachsender Zeit. Die OH^--Ligandenzahl n steigt während einer kinetischen Meßkurve stetig. Es wird jetzt verständlich, daß der Verbrauch an OH^--Ionen zur Stabilisierung des pH-Wertes bei den kinetischen Meßkurven in 5.2.1 und 5.2.2 kein stöchiometrisch eindeutiges Verhältnis Co^{2+} : OH^- ergeben kann. Der ge-

messene OH^--Verbrauch zu den kinetischen Meßkurven der Abb. 9, 13, 16 und 17 ergab stets ein gebrochenes Verhältnis $Co^{2+} : OH^- = 1 : 1$ bis $1 : 2$. Das ist verständlich, wenn nicht nur $Me(OH)^+$ sondern auch $Me(OH)_2$ sorptionsbestimmend sein kann, was durch eine gebrochene OH^--Ligandenzahl n zwischen 1 und 2 angezeigt wird. Der Eigenverbrauch des alternden $Al(OH)_3$ an OH^--Ionen wurde in diesen Abschätzungen durch einfache Subtraktion berücksichtigt.

5.3 Oxidationshemmung von Co^{2+}-Ionen nach der Sorption an Aluminiumhydroxidoberflächen

Die Entscheidung zwischen Chemi- oder Physisorption der Kobaltionen an $Al(OH)_3$ wird zusätzlich durch eine Beobachtung erleichtert, die unter ähnlichen Bedingungen in einer vorausgehenden Arbeit (7) schon beschrieben wurde. Bei der Mitfällung von Co^{2+}-Ionen mit Aluminiumhydroxid wurde dort eine Oxidationsanomalie des Co^{2+}-Ions im Adsorbat festgestellt. Die beobachtete Oxidationshemmung des Co^{2+}-Ions gegenüber Sauerstoff im basischen Bereich wurde dort auf Grund des visuellen Eindrucks (Rosafärbung des Adsorbats, oxidierbar erst mit H_2O_2) als Mischhydroxidbildung zwischen Co^{2+}- und Al^{3+}-Ionen interpretiert.

Im Zusammenhang mit dieser Beobachtung ist es interessant, daß auch bei nachträglicher Sorption der Co^{2+}-Ionen an bereits hergestelltes $Al(OH)_3$ ein rosafarbenes Adsorbat entsteht, daß sich gegen Sauerstoff und nach geringer Alterung sogar gegen H_2O_2 als oxidationsbeständig erweist. Das Oxidationspotential des Co^{2+}/Co^{3+}-Übergangs verringert sich von $E_o = +1{,}84$ V im sauren Bereich auf $E_o = 0{,}17$ V im (65) basischen Medium. Bei normalem Oxidationsverhalten würde folglich das Oxidationspotential des anwesenden Luftsauerstoffs

im basischen Bereich ausreichen, rosafarbenes ß-$Co(OH)_2$ in (66) schmutzig-braunes Kobalt-III-Hydroxid zu überführen. Die zunächst nur visuelle Einschätzung des oxidationsstabilen Adsorbats als rosafarbene Kobaltverbindung mit der Oxidationszahl 2 wurde durch drei vergleichende Reflexionsspektren im sichtbaren Bereich sowie durch titrimetrische Bestimmung des Co^{2+}-Gehaltes im Adsorbat gefestigt.

Zur Charakterisierung der Kobalt-II-Verbindung im Unterschied zur Kobalt-III-Verbindung wurden die beiden Hydroxide des Co^{2+}- und des Co^{3+}-Ions reflexionsspektrometrisch zwischen 300 - 700 nm vermessen. (Beckmann DK2A Spektralphotometer/Reflexionszusatz)

Das rosafarbene ß-$Co(OH)_2$ wurde unter Inertgas (N_2) durch Eintropfen einer $Co(ClO_4)_2$-Lösung in eine NaOH-Lösung bis zum pH-Wert 9,0 hergestellt. (Eine Fällung in umgekehrter Reihenfolge würde die Bildung grünbrauner basischer Kobaltsalze begünstigen). Das braune Kobalt-III-Hydroxid wurde in der gleichen Weise hergestellt. Die eintropfende $Co(ClO_4)_2$-Lösung enthielt als Oxidationsmittel H_2O_2. In Abb. 29 sind die Spektren gegenübergestellt. Dabei sind die Übereinstimmungen der Absorptionsmaxima (bei 530 nm) und der Absorptionsschultern (bei 460 nm und 660 nm) der Spektren 1 (reines $Co(OH)_2$), 2 (Kobalt sorbiert an $Al(OH)_3$ in Gegenwart von Luftsauerstoff) und 3 (Gemisch aus $Al(OH)_3$ und $Co(OH)_2$, getrennt gefällt) auffällig, sodaß identisches Absorptionsverhalten der Verbindungen im sichtbaren Bereich erkennbar wird. Da sowohl Kobalt-III-Hydroxid (Spektrum 4) als auch das Aluminium-III-Mischhydroxid (Spektrum 5)ein völlig anderes Reflexionsspektrum zeigen, darf angenommen werden, daß Kobalt in der sorbierten Form in der eigentlich instabilen Oxidationsstufe 2 vorliegt.

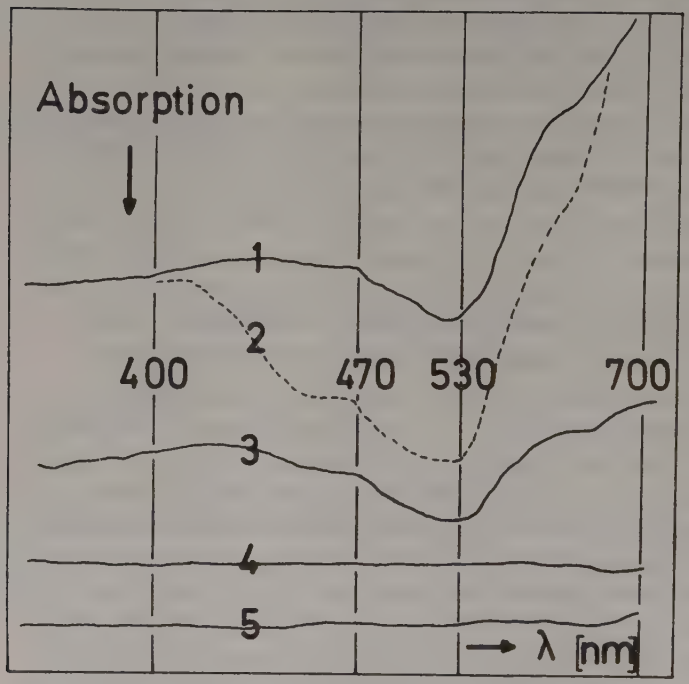


Abb. 29: Reflexionspektren der Systeme Kobalt/Aluminiumhydroxid

1 : reines $Co(OH)_2$
2 : Co^{2+} sorbiert an $Al(OH)_3$
3 : $Co(OH)_2/Al(OH)_3$ getrennt gefällt und gemischt
4 : reines $Co(OH)_3$
5 : $Co(OH)_3$ sorbiert an $Al(OH)_3$

Diese Annahme wird durch den Versuch erhärtet, die Co^{2+}-Sorptionsverbindungen quantitativ zu bestimmen. Zur Unterscheidung des Co^{2+}- vom Co^{3+}-Gehalt des Adsorbats ist eine Redoxanalyse im basischen Bereich notwendig, die prinzipbedingt relativ ungenau sein

muß, weil es sich um die Oxidation eines Feststoffes (Adsorbat) in Lösung handelt, der während der Analyse nicht aufgelöst werden darf. Alle üblicherweise angewandten Versuche das Problem der Oxidationszahl-Bestimmung der Kobaltsorptionsverbindung zu lösen würden gerade die Voraussetzung für die Oxidationshemmung, - die Sorption der Co^{2+}-Verbindung an der $Al(OH)_3$-Oberfläche -, aufheben. Die meisten der gängigen Oxidationsmittel zur quantitativen Analyse scheiden aus, weil entweder ihr Redoxpotential im basischen Bereich nicht ausreichend groß ist, oder der Redoxübergang im basischen Bereich nicht stöchiometrisch eindeutig erfolgt. Als Indikation mußte eine physikalische Methode gewählt werden, da Sorptionseffekte eines chemischen Indikators nicht auszuschließen sind. Unter diesen Gesichtspunkten erwies sich der im neutralen bis basischen Bereich erfolgende 3-Elektronenübergang des Mn^{VII} zum Mn^{IV} mit dem Redoxpotential von + 1,63 V als der geeignetste Oxidationsschritt. Die Titration der Adsorbatsuspension erfolgte mit einer 0,1 normalen, entlüfteten $KMnO_4$-Lösung, deren Normalität bezogen auf den Übergang Mn^{VII}/Mn^{IV} 0,06 n beträgt. Die Äquivalenzpunktindikation erfolgte potentiometrisch mit einem Platinblech als Indikatorelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode. Bei + 1400 mV ergab sich der dem Äquivalenzpunkt entsprechende maximale Potentialsprung. Der Äquivalenzpunkt wurde außerdem visuell an dem nach dem Abzentrifugieren des Adsorbats sichtbaren violetten $KMnO_4$-Überschuß in der Lösung überprüft. Als Bezugswert wurde reines $Co(OH)_{2\ fest}$ mit $KMnO_4$ zu $Co(OH)_{3\ fest}$ oxidiert. 10 ml einer entlüfteten 0,1 mol/l $Co(ClO_4)_2$-Lösung wurden in eine äquivalente sauerstofffreie NaOH-Lösung eingerührt, der ein Al^{3+}-Salz zugegeben war (als Oxidationshemmung gegen Sauerstoffspuren). Mit NH_4NO_3

wurde auf pH 8,0 abgestumpft. Die Titration wurde wegen der schnelleren Potentialeinstellung bei 80°C durchgeführt und ergab Titrationswerte zwischen 16,4 ml und 16,8 ml, die einer Umsatzquote von durchschnittlich 99,6 %, bezogen auf den Theoriewert, entsprechen.

Zur Messung des Gehalts an Co^{2+}-Verbindungen im Adsorbat wurde an das elektrolytisch hergestellte $Al(OH)_3$ Kobalt mit der Oxidationszahl 2 sorbiert. Die Suspension wurde belüftet und nach ca. 24 Stunden zusätzlich mit H_2O_2 (30%) versetzt, um die weitgehende Oxidationshemmung auch gegen dieses Oxidationsmittel zu belegen. Der durch teilweise Oxidation des Kobalt-II-Adsorpts bedingte pH-Wertabfall wurde korrigiert. Nach der katalytischen Zersetzung des H_2O_2 durch die anwesenden Schwermetallionen wurde die jeweilige Suspension titriert. Es ergaben sich die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse.

Danach ist die Oxidation des reinen $Co(OH)_2$ mit H_2O_2 nicht vollständig (letzte Reihe Tab. 6), da mit $KMnO_4$ noch 11,2 % nachoxidiert werden können. Die Tabelle zeigt, daß die Oxidationshemmung der Kobalt-II-Verbindung nicht bei einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis Al : Co abrupt aufhöhrt, sondern bis zum Verhältnis Al : Co = 1 : 5 mit 90 % einen gleichbleibenden nicht oxidierten Kobaltanteil ausweist. Mit steigender Kobaltkonzentration sinkt der relative Anteil des nicht oxidierten Kobalts, jedoch der absolute nicht oxidierte Kobaltwert steigt weiter.

Aus diesen Beobachtungen darf geschlossen werden, daß das Co^{2+}-Ion mit dem $Al(OH)_3$ eine stöchiometrisch nicht eindeutig zu charakterisierende Sorptionsbindung eingeht, deren Oxidationspotential über dem theoretisch

Tabelle 6

Molverhältnis Al : Co	ml 0,025 mol/l $Al(ClO_4)_3$	ml 0,1 mol/l $Co(ClO_4)_2$	ml 0,06 n $KMnO_4$ bas.	% Co^{2+} i.d.Verbdg
1 : 1	80	5	7,5	90,0
2 : 1	40	5	7,6	91,2
1 : 1	20	5	7,4	88,8
1 : 2	20	10	14,8	88,8
1 : 3	20	15	22,2	88,8
1 : 4	20	20	30,3	90,9
1 : 5	20	25	38,0	91,2
1 :10	20	50	66,0	79,2
1 :20	20	100	123,0	73,8
Test: oxidiert mit H_2O_2				
0 : 1	0	10	16,6	99,6
0 : 1	0	10	1,9	11,2

geforderten Co^{2+}/Co^{3+} Redoxpotential von + 0,17 V liegt, da sie selbst mit H_2O_2 nach kurzer Alterung nicht oxidierbar ist. Die Alterung stellt einen die Sorptionsverbindung begünstigenden Prozeß dar, da mit wachsendem Zeitabstand zwischen Herstellung und Oxidation des Adsorbats, die relative Beständigkeit gegen eine Oxidation zunimmt.

Unabhängig von quantitativen Aussagen ist zumindest die Oxidationsanomalie selbst ein weiterer Beleg für das in 5.2 bereits formulierte Modell einer Chemisorption des Co^{2+}-Ions an Aluminiumhydroxid.

6. Zusammenfassung

-Kapitel im Text-

Im präparativen Teil der vorliegenden Arbeit konnte eine Methode zur elektrolytischen Darstellung gelförmiger Aluminiumhydroxide mit reproduzierbaren Sorptionseigenschaften entwickelt werden. Das Hydroxid wurde unter -3.7- Inertgas aus zwei in einem Elektrolyten rotierenden Aluminiumblechelektroden unter Verwendung sinusförmigen Wechselstroms konstanter Stromdichte hergestellt. Der pH-Wert des Elektrolyten wurde durch Säurezugabe während der Elektrolyse automatisch konstant gehalten. Bei allen kinetischen Untersuchungen am Aluminiumhydroxid wurde als Elektrolytanion das -4.1- ClO_4^--Ion gewählt, da es elektrolytisch stabil ist und wegen seiner geringen Neigung zur Komplexbildung bei kinetischen Untersuchungen besonders geeignet ist. Der Untersuchungsbereich -4.2- der Kationensorption lag im pH-Bereich zwischen 6,3 und 7,5. Alle Messungen von Kationenkonzentrationen wurden pulse-polarographisch durchgeführt. -5.2- -4.3-

An Hand einfacher Versuche und der Untersuchungen anderer Autoren wurde in Anlehnung an die Vorstellungen W. Feitknechts ein Modell für den Fällungsvorgang und die Alterung des -5.1- gelförmigen Aluminiumhydroxids entwickelt. Das ausgefällte Hydroxid besteht zum Teil aus basischen Salzen, deren Mengenverteilung über unterschiedliche Löslichkeitsprodukte in einem System konkurrierender Gleichgewichte bestimmt wird. Die Alterung wird abgesehen von einer

-Kapitel
im Text-

Zunahme kristalliner Anteile als entsprechend langsame topochemische Anionensubstitution beschrieben, die bis zum Erreichen eines stabilen Gleichgewichts erfolgt. Der Mechanismus der Subtitutionsreaktion wird unter dem Gesichtspunkt der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die OH^--Ionenkonzentration diskutiert. Die entwickelten Vorstellungen erlauben es, alterungsbedingte Veränderungen des Adsorbens während der Dauer der sorptionskinetischen Messungen abzuschätzen.

Der zeitliche Verlauf der Sorption von Co^{2+}-Ionen an Aluminiumhydroxid konnte durch einen Ansatz beschrieben werden, der sich durch geeignete Modifizierung aus dem Imreschen Modell für die Kinetik des Adsorptionssystems $BaSO_4$/Elektrolytlösung herleiten läßt. Unter Berücksichtigung der beobachteten pH-Abhängigkeit lautet das Geschwindigkeitsgesetz -5.2.1-

$$\ln\left(1 - \frac{x}{a_o}\right) = (-K_1' \cdot t + K_a') \, a_{OH^-} \text{ (korr.)},$$

das die kinetischen Meßkurven bei verschiedenen Temperatur- und pH-Werten befriedigend genau beschreibt.

Bei der Sorptionskinetik für Ni^{2+}-Ionen wies der S-förmige Kurvenverlauf der Sorptionszeitkurven auf eine autokatalytische Reaktion hin. Das Geschwindigkeitsgesetz ergab sich zu: -5.2.2-

$$\frac{dx}{dt} = K' \cdot (a_{Ni^{2+}} + x)\,(b_{Ni^{2+}} - x)\,(c_{OH^-} - nx)^n$$

-Kapitel
im Text-

Es konnte auf die Sorption der Kobaltionen -5.2.2-
ebenfalls angewendet werden. Die Sorption
läuft hier jedoch unter Bedingungen ab, die
den autokatalytischen Anteil am Reaktionsge-
schehen weniger auffällig werden lassen. So-
mit liegt den beiden hier untersuchten Sorp-
tionssystemen prinzipiell der gleiche Reak-
tionsmechanismus zu Grunde.

Ausgehend von den Vorstellungen über die Al-
terung des gelförmigen Aluminiumhydroxids
wurde ein Sorptionsmodell diskutiert, das
eine mathematische Beschreibung der Sorpti- -5.2.4-
onskurven zweiwertiger Metallionen an Hydro-
xidadsorbentien (speziell an Aluminiumhydro-
xid als Adsorbens) ermöglicht. Alle eigenen
und die von anderen Autoren veröffentlichten
Untersuchungergebnisse sind mit diesem Modell
verträglich. Danach sorbiert das stark elek-
trophile Aluminiumhydroxid OH^--Ionen (oder
H_2O-Moleküle) und reagiert in der anschließen-
den Phase der Kationensorption mit den in ge-
ringer Konzentration vorhandenen Metallhydro-
xokomplexen. An der Adsorbensoberfläche bil-
det sich das Metallhydroxid, obwohl das Lös-
lichkeitsprodukt in der Lösung noch nicht er-
reicht ist. Aus der Kombination des Langmuir-
Ansatzes für die heterogene Sorptionsreaktion
mit dem Dissoziationsgleichgewicht des jewei-
ligen Metallhydroxokomplexes ergibt sich eine
Gleichung,

-Kapitel im Text-

$$pH = pK_w + \frac{1}{n} \log \beta_n \cdot b' + \frac{1}{n} \log \frac{a_{sorb.}}{a_{Me^{z+}}} \qquad \text{-5.2.4-}$$

die die Sorptionskurven der Form $pH = f(a_{sorb.})$ genau beschreibt, solange die insgesamt sorbierte Kationenmenge klein im Verhältnis zur Sorptionskapazität ist. Mit dieser Gleichung lassen sich die reaktionsbeeinflussenden Metallhydroxokomplexe am Anfang der kinetischen Messungen als $Me(OH)^+$ berechnen. Sie bietet außerdem die Möglichkeit alterungsbedingte Änderungen des Adsorbens zahlenmäßig zu erfassen.

Die Sorption des Co^{2+}-Ions an gelförmigem Aluminiumhydroxid wird als Chemisorption aufgefaßt. Dafür sprechen

eine aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur berechnete Aktivierungsenergie von 14,5 Kcal/mol, -5.2.3-

die Oxidationsanomalie des sorbierten Kobalthydroxids, die auf eine Verbindungsbildung mit dem Adsorbens hinweist -5.3-

und das in 5.2.4 entwickelte Sorptionsmodell, das alle bisherigen Sorptionskurven mathematisch gut zu beschreiben vermag. -5.2.4-

7. Literaturverzeichnis

1 Winnacker, Küchler, Chem. Technologie Bd. 2, 3. Aufl. Carl Hanser Verlag, S. 538, 1970

2 J. Simon, Habilitationsschrift, F.U. Berlin, F.B. 21 1971

3 K. Edelmann, Lehrbuch der Kolloidchemie, VEB-Verlag Berlin, S. 242, 1962

4 F. Kepák, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, S. 1464 - 72, 1965 (englisch)

5 U. Wölcke, Krebserregende Stoffe, 2. Aufl., Dortmund, 1975

6 G. Wedler, Adsorption, Chem. Taschenbücher, Verlag Chemie, S. 2, 1970

7 J. Hahn, Diplomarbeit, F.U. Berlin, F.B. 21, 1970

8 Sonntag und Rödel, Z. Anorg. allg. Chem. 343, S. 133, Abb. 1, Abb. 3, 1966

9 Alumina Properties, Technical Paper Nr. 10, Alcoa/ Pittsburg, 1960

10 Sonntag und Rödel, Z. Anorg. allg. Chem. 343, S. 132, 1966

11 R. Fricke, K. Jockers, Z. Anorg. allg. Chem., 262, S. 3, 1950

12 R. Lorenz, Z. Anorg. allg. Chem. 12, S. 436, 1896

13 F. Endler, K. Bonath, Chem. Z. Blatt, 25/26, S. 2180, 1965

14 O. Bergmann, K. Torkar, Chem. Z. Blatt, 31, S. 2203 1965

15 Reheis Co. Inc. (Patent), Chem. Z. Blatt, 2, S. 2258, 1965

16 V. Kohlschütter, M. Berlin, Helv. chim. Acta, 14, S. 14, 1931

17 J. W. Akitt, N. N. Greenwood, G. D. Lester, Chem. Commun., S. 988, 1969

18 K. Pohl, D. Meissner, W. Steinert, Z. Anorg. allg. Chem. 343, S. 39, 1965

19 D. W. J. Cruickshank, J. Chem. Soc., Bd. 4, S. 5487/8, 1961

20 Z. B. Rozhdestvenskaya, O. A. Songinia, Zh. Analit. Khim. 15, S. 138/46, 1960

21 K. Edelmann, Lehrbuch der Kolloidchemie, VEB-Verlag Berlin, S. 349, 1962

22 W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 21, S. 766/84, 1938

23 J. Heyrovski, J. Kuta, Grundlagen der Polarographie, Akademie Verlag Berlin, 1965

24 G. C. Barker, A. W. Gardner, Z. analyt. chem., 173, S. 79, 1960

25 G. C. Barker, A. W. Gardner, Pulse Polarography, A.E.R.E. Report, C/R 2297, 1958

26 R. Neeb, Fortschritte der chem. Forschung, S. 384, 1963/64

27 J. Kinnunen, B. Wennerstrand, Chemist. Analyst, 46, S. 92, 1957

28 R. Willstätter, H. Kraut, Ber. 57(B), S. 1082, 1924

29 W. Feitknecht, H. Studer, Kolloid. Z., 115, S. 13, 1949

30 C. Brosset, Acta Chem. Sc., 6, S. 910, 1952

31 P. Souza Santes, Kolloid Z., 133, S. 101, 1953

32 S. Grega, J. Chem. Sci., S. 3804, 1955

33 M. Torkar, M. Hefte Chemie, 92, S. 755, 1961

34 H. Ginsberg, W. Hüttig, H. Stiehl, Z. Anorg. allg. Chem., 309, S. 233 - 244, 1961

35 H. Ginsberg, W. Hüttig, Z. Anorg. allg. Chem., 318, S. 238 - 256, 1962

36 G. C. Bye, J. G. Robinson, Kolloid Z., 198, S. 53, 1964

37 Taichi Sato, Z. Anorg. allg. Chem., 391, S. 69 - 78, S. 167 - 173, 1972

38 H. Kudelka, Dissertation, F.U. Berlin, F.B. 21, 1960

39 W. Feitknecht und Mitarbeiter
A) Helv. Chim. Acta, 18, S. 40 u. S. 555, 1935
19, S. 448 u. S. 1242, 1936
B) Fortschritte Chem. Forsch., 2, S. 670, 1953

40 W. Feitknecht, H. Studer, Kolloid Z., 115, S. 13 1949

41 A.S.T.M.-Data-File, File number 12-627, 19-44, 13-322, 13-320

42 V. Kohlschütter und Hantelmann, Z. anorg. Chem., 248, S. 319, 1941

43 Denk und Bauer, Z. anorg. Chem., 267, S. 89, 1951

44 Denk und Alt, Z. anorg. Chem., 269, S. 245, 1952

45 D. Balarew, St. Krastew, Kolloid Z., 51, S. 329, 1930

46 K. H. Gayer, L. C. Thompson, Can. J. Chem., 36 S. 1268, 1958

47 I. M. Korenmann, F. S. Fram, Akad. Nauk. USSR, 1, S. 83, 1953

48 P. N. Kovalenko, Ukràin. Khim. Zh., 18, S. 635, 1952

49 C. R. Frink, M. Peech, Soil. Sci., 26, S. 346, 1962

50 R. C. Turner, J. E. Brydon, Soil. Sci., 100, S. 176, 1965

51 S. S. Singh, Soil. Sci., 104, S. 433, 1967

52 David T. Y. Chen, Can. J. Chem., 51, S. 3528, 1973

53 L. Friedemann, Diplomarbeit, F.U. Berlin, F.B. 21, 1970

54 M. Völtz, Dissertation, F.U. Berlin, F.B. 21, 1972

55 L. Imre, Z. phys. Chem. A., 153, S. 262, 1931

56 L. Imre, Z. phys. Chem. A., 164, S. 327, 1933

57 L. Imre, Z. Elektrochem., 38, S. 535, 1932

58 J. M. Thomas, W. J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, London-New York, 1967

59 A. V. Kiselev, Quart. Rev., 15, S. 99, 1961

60 J. Bjerrum, G. Schwarzenbeck, L. G. Sillen, Stability Constants, London Chem. Soc. London England 1956

61 J. Simoes Redinha, Palmira F. P. Pires Ferreira, Rev. Port. Quim., 14, S. 193, 1972 (portugiesisch)

62 M. Völtz, Diplomarbeit, F.U. Berlin, F.B. 21, 1969

63 M. Scheffler, Diplomarbeit, F.U. Berlin, F.B. 21, S. 64, 1965

64 J. Simon, W. Schulze, R. Reinke, Z. Anal. Chem., 264, S. 4 - 7, 1973

65 F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorg. Chem., S. 808, 1967

66 W. Feitknecht, W. Bédert, Helv. Chim. Acta, 24, S. 676 - 693, 1941

8. Meßwerte, Tabellen

Meßwerte zu Abb. 3

10 ml 0,01 mol/l $Co(ClO_4)_2$ bzw. $Ni(ClO_4)_2$, 80 ml 0,25 mol/l $NaClO_4$, 10 ml H_2O tridest., gefällt mit 0,488 mol/l NaOH, gepuffert für die polarographische Bestimmung mit NH_4NO_3, Bezugswerte sind die Konzentrationen der Anfangs-pH-Werte, $L_{Co(OH)_2}$: Gmelin Bd. Co S. 506, $L_{Ni(OH)_2}$: D'Ans Lax, 3. Auflage S. 873

Kobalt

pH	Empfindl.	Stufenh. mm	% Co gefällt
6,40	100/100	83,5	0,0
7,50		83,5	0,0
8,27		82,0	1,9
8,53		78,0	6,5
8,54		78,0	6,5
8,64		72,0	14,3
8,74		58,0	30,7
8,81		51,0	39,0
8,88	100/30	137,0	50,7
8,95		103,0	63,0
9,09		61,0	78,1
9,42	100/10	73,0	91,3
10,26		28,0	96,7
10,63		-	100,0
Nickel			% Ni gefällt
6,92	100/100	66,5	0,0
7,63		64,5	3,0
7,85		61,0	8,0
7,98		54,5	18,0
8,11		48,5	27,0
8,28		37,0	44,0
8,50	100/10	199,0	70,0
8,95		72,0	89,2
9,50		18,0	97,3
10,60		12,0	98,2

Meßwerte zu Abb. 7

Elektrolysebedingungen wie in 3.7, nur der pH-Wert wird variiert, Al-Bestimmung wie in 4.5

pH	min.	10^{-2} mol Al/l	ml 0,2596 mol/l $HClO_4$	10^{-3} mol ClO_4/l	mol ClO_4 / mol Al
6,30	119	2,50	8,08	3,99	0,160
7,30	68	1,51	4,50	2,21	0,146
8,00	65	1,57	3,91	1,93	0,123
8,20	66	1,59	3,04	1,50	0,094
8,30	68	1,60	2,50	1,24	0,078
9,30	63	1,54	-	-	-

Meßwerte zu Abb. 8

100 ml 0,025 mol/l $Al(ClO_4)_3$/0,25 mol/l $NaClO_4$, t = 20 C, Inertgas: N_2, gefällt mit 0,1 n NaOH

ml NaOH	pH
0,0	3,58
0,5	3,81
1,0	3,95
2,0	4,00
3,0	4,05
4,0	4,10
5,0	4,21
6,0	4,48
6,5	4,87
7,0	6,04
7,5	8,75
8,0	9,78

Meßwerte zu Abb. 9

80 ml 0,025 mol/l $Al(OH)_3$ hergestellt wie in 3.7, 10 ml H_2O tridest., 10 ml 0,01 mol/l $Co(ClO_4)_2$, Inertgas: N_2, t = 20°C, Meßzeit: 35 sec, pH-Wert: konstant

Meßwerte zu Abb. 9 (Forts.)

pH 6,48

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
16	95,5	20,8	291	89,0	25,8
30	95,0	21,0	312	87,5	27,0
46	95,5	20,8	335	87,5	27,0
52	94,5	21,4	347	86,5	28,0
73	94,0	21,7	350	86,0	27,3
80	94,5	21,4	368	85,5	28,4
103	93,0	22,3	376	86,5	27,9
114	94,0	21,9	402	85,0	29,1
130	91,5	23,4	406	85,5	28,6
140	92,0	23,4	425	84,5	29,6
200	91,5	23,9	438	84,5	29,6
208	90,5	24,6	461	83,5	30,5
216	90,0	24,8	468	84,0	30,1
237	89,5	25,3	476	83,5	30,5
255	90,0	25,0	488	83,5	30,5
265	90,0	25,0	516	82,5	31,2
275	89,5	25,6	542	80,5	32,9

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl.: 30/100 Sth. 120 mm

pH 6,75

22	220,5	32,8	249	200,0	39,1
42	218,5	33,4	258	196,5	40,1
60	217,0	33,8	280	195,5	40,4
72	217,0	33,8	313	192,5	41,4
82	217,0	33,8	340	190,5	42,0
96	214,5	34,6	344	188,5	42,6
98	213,0	35,2	356	188,5	42,6
110	213,0	35,2	380	184,0	43,8
162	209,0	36,4	394	183,5	44,0
174	208,5	36,8	420	181,5	44,7
184	205,5	37,4	440	180,0	45,1
194	205,5	37,4	460	180,0	45,1
208	205,5	37,4	477	174,5	46,8
209	202,0	38,4	502	171,5	47,8
220	202,0	38,4	520	174,0	47,3

Test: $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl.: 100/30 Sth. 197,5 mm

pH 6,91

20	188,0	40,6	40	186,5	41,2
30	186,5	41,2	50	186,5	41,2

Meßwerte zu Abb. 9 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
60	182,5	42,4	289	156,5	50,6
73	182,5	42,4	314	154,9	51,4
77	180,5	43,9	343	154,0	51,4
89	180,5	43,0	346	150,0	52,3
100	180,5	43,0	361	148,0	53,1
104	177,5	43,9	370	149,5	52,7
120	177,5	43,9	390	147,0	53,5
140	176,0	44,4	408	143,0	54,8
156	174,5	44,8	426	141,0	55,4
165	171,0	46,0	435	141,0	55,4
170	171,0	46,0	452	138,0	56,4
208	166,5	47,4	468	136,0	57,0
221	166,5	47,4	488	134,0	57,6
231	165,0	47,8	511	132,5	58,2
242	164,0	48,1	528	128,0	59,5
257	163,5	48,4	548	127,0	59,5

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl. 100/30 Sth. 158 mm

pH 7,03					
26	153,0	50,9	228	132,5	57,5
38	152,0	51,2	240	131,0	57,9
55	153,0	50,9	254	128,0	58,9
64	150,0	51,8	270	128,0	58,9
86	149,0	52,2	283	128,0	58,9
100	146,5	52,9	300	123,0	60,4
106	146,5	52,9	317	122,0	60,8
144	141,5	54,6	340	120,0	61,5
156	139,5	55,1	376	116,0	62,8
165	139,5	55,1	396	111,0	64,3
168	138,0	55,7	414	107,5	65,5
176	137,0	56,0	435	106,0	65,9
187	135,0	56,7	460	104,5	66,3
200	137,0	56,0	482	104,5	66,3
210	135,5	56,5	506	102,5	67,1

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl. 100/30 Sth. 155,5 mm

pH 7,15					
22	129,5	58,2	78	123,5	60,1
34	129,5	58,2	95	121,0	60,9
47	127,0	59,0	106	119,0	61,9
60	127,0	59,0	132	116,0	62,6
68	123,5	60,1	157	114,5	63,1

Meßwerte zu Abb. 9 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
180	112,5	63,7	348	91,5	70,5
207	109,5	64,6	380	88,0	71,6
220	105,5	66,0	406	84,0	73,0
226	105,5	66,0	420	84,0	73,0
272	98,5	68,1	450	80,5	74,0
286	98,0	68,3	496	78,5	74,8
307	97,0	68,7	517	73,0	76,5
316	93,0	70,0			
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl. 100/3Ø Sth. 155 mm					
pH 7,25					
17	132,0	63,3	288	91,5	74,6
33	127,0	64,8	300	88,0	75,5
55	123,5	65,7	320	90,0	75,0
68	122,5	66,0	336	85,5	76,2
80	121,5	66,3	342	85,0	76,4
95	118,0	67,2	353	84,0	76,7
112	115,0	68,0	380	83,0	77,0
124	117,0	67,6	406	78,0	78,3
134	112,0	68,9	430	77,0	78,6
161	111,0	69,2	438	76,0	78,9
209	101,5	71,8	453	72,0	80,0
213	104,5	71,0	485	71,0	80,3
231	101,5	71,8	496	68,5	81,0
244	100,0	72,2	508	66,0	81,7
264	97,5	72,9	550	62,0	82,8
Test: $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl. 100/30 Sth. 144 mm					
pH 7,38					
18	86,5	72,3	263	58,5	81,6
39	83,5	73,7	277	171,5"	82,1
54	82,5	74,1	296	167,0"	82,5
68	80,5	74,7	338	153,0"	84,0
80	79,0	75,1	360	150,0"	84,3
95	76,5	75,9	396	135,5"	85,8
114	75,5	76,2	432	133,0"	86,1
127	73,5	76,9	457	130,0"	86,4
145	70,5	77,8	470	120,5"	87,4
171	69,0	78,3	478	126,0"	86,8
192	65,5	79,4	500	123,0"	87,1
220	63,0	80,2	520	116,5"	87,8

Meßwerte zu Abb. 9 (Forts.)

Test: $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl. 100/30 Sth. 127 mm
Test" $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl" 100/10 Sth. 191 mm

pH 7,46

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
19	219,5	77,0	260	113,5	88,1
37	210,0	78,0	265	110,0	88,5
52	200,0	79,1	310	98,0	89,7
69	197,5	79,3	313	93,5	90,2
86	183,0	80,7	324	96,0	89,9
98	176,5	81,5	338	90,0	90,6
117	168,0	82,4	360	90,0	90,6
132	161,0	83,1	386	84,0	91,2
149	155,0	83,8	408	82,0	91,4
170	145,0	84,8	418	79,0	91,7
188	141,0	85,2	445	76,5	92,0
215	129,0	86,5	472	74,5	92,2
239	123,0	87,1	495	76,5	92,0

Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empfindl. 100/10 Sth. 191 mm

Meßwerte zu Abb. 10

Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K_1 und K_a zu Abb. 9 nach Gl. 8 aus $\ln (1 - \frac{x}{a_o}) = f(t)$ bei verschiedenen pH-Werten

t min	f(t) bei pH 6,48	f(t) bei pH 6,75	f(t) bei pH 6,91	f(t) bei pH 7,03
50	-0,236	-0,409	-0,545	-0,713
100	-0,248	-0,429	-0,571	-0,755
150	-0,261	-0,453	-0,601	-0,799
200	-0,276	-0,478	-0,635	-0,832
250	-0,290	-0,503	-0,673	-0,879
300	-0,307	-0,528	-0,723	-0,929
350	-0,323	-0,559	-0,744	-0,968
400	-0,340	-0,580	-0,783	-1,022
450	-0,357	-0,611	-0,821	-1,079

Meßwerte zu Abb. 10 (Forts.)

t min	f(t) bei pH 7,15	f(t) bei pH 7,25	f(t) bei pH 7,38	f(t) bei pH 7,46
50	-0,892	-1,050	-1,347	-1,561
100	-0,944	-1,109	-1,427	-1,687
150	-0,994	-1,171	-1,514	-1,833
200	-1,050	-1,238	-1,585	-1,966
250	-1,106	-1,309	-1,661	-2,120
300	-1,165	-1,386	-1,743	-2,254
350	-1,224	-1,448	-1,833	-2,465
400	-1,284	-1,514	-1,931	-2,576
450	-1,347	-1,585	-2,040	-2,659

Tabelle der nach Gl. 8 berechneten Werte zu Abb. 9 (▲)

Es wurden die aus Abb. 10 ermittelten K_1- und K_a-Werte verwendet. Sie sind der Tabelle zu Abb. 11 und Abb. 12 für t = 20°C zu entnehmen.

pH 6,48		pH 6,75		pH 6,91	
t min	%Co sorb.	t min	%Co sorb.	t min	%Co sorb.
0	19,8	0	32,0	0	40,0
84	22,0	64	34,0	52	42,0
161	24,0	196	38,0	159	46,0
240	26,0	336	42,0	274	50,0
321	28,0	486	46,0	398	54,0
404	30,0	566	48,0	535	58,0
490	32,0	648	50,0	608	60,0

pH 7,03		pH 7,15	
t min	%Co sorb.	t min	%Co sorb.
0	48,8	0	55,9
27	50,0	84	60,0
75	52,0	128	62,0
177	56,0	223	66,0
289	60,0	330	70,0
412	64,0	453	74,0
550	68,0	521	76,0
		596	78,0

Tabelle zu Abb. 9 (Forts.)

pH 7,25		pH 7,38	
t min	%Co sorb.	t min	%Co sorb.
0	62,3	0	71,9
34	64,0	50	74,0
77	66,0	100	76,0
171	70,0	215	80,0
278	74,0	356	84,0
403	78,0	538	88,0
553	82,0		

Tabelle zu Abb. 11 und Abb. 12

Ermittlung der pH-unabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K_1' und K_a' in Gl. 9. Die graphische Ermittlung der K_1 und K_a-Werte für 30 und 40°C wurde analog dem Verfahren für t = 20°C in Abb. 10 vorgenommen und hier nicht abgedruckt. Die a_{OH^-}(korr.)-Werte wurden aus den zugehörigen pK_w-Werten ermittelt.

pK_w 20°C = 14,066, pK_w 30°C = 13,724,
pK_w 40°C = 13,458

pH 20°C	a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	K_1 10^{-4} min^{-1}	$-K_a$
6,48	2,60	3,38	0,220
6,75	4,84	4,75	0,385
6,91	6,99	6,68	0,510
7,03	9,22	8,53	0,670
7,15	12,14	11,68	0,818
7,25	15,29	13,35	0,976
7,38	20,63	15,85	1,268
7,46	24,80	28,00	1,415

$K_1' = 0{,}987 \cdot 10^4$ l $mol^{-1} min^{-1}$, $K_a' = 7{,}11 \cdot 10^6$ l mol^{-1}

pH 30°C	a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	K_1 10^{-4} min^{-1}	$-K_a$
6,60	7,52	13,26	0,288
6,63	8,06	14,62	0,297

Tabelle zu Abb. 11 und Abb. 12 (Forts.)

pH 30°C	a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	K_1 10^{-4} min^{-1}	- K_a
6,76	10,88	16,92	0,391
6,84	13,08	24,52	0,424
6,95	16,84	26,25	0,571
7,02	19,79	29,36	0,599
7,09	23,25	37,53	0,774
7,14	26,09	36,61	0,906
7,25	33,61	46,70	0,997
7,58	71,86	99,00	1,149

$K_1' = 1,59 \cdot 10^4$ l mol^{-1} min^{-1}, $K_a' = 3,17 \cdot 10^6$ l mol^{-1}

pH 40°C	a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	K_1 10^{-4} min^{-1}	- K_a
6,40	8,7	19,6	0,138
6,57	12,9	37,1	0,182
6,69	17,0	52,9	0,286
6,86	25,2	73,2	0,350
6,96	31,7	94,9	0,567
7,06	40,0	110,5	0,838
7,19	53,9	148,5	1,370
7,31	71,1	194,6	1,589
7,37	81,6	215,8	1,872

$K_1' = 2,78 \cdot 10^4$ l mol^{-1} min^{-1}, $K_a' = 1,88 \cdot 10^6$ l mol^{-1}

Meßwerte zu Abb. 13 und Abb. 14

80 ml 0,025 mol/l $Al(OH)_3$ hergestellt wie in 3.7, 10 ml H_2O tridest., 10 ml 0,01 mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Inertgas: N_2, t = 20°C, gemessen in abzentrifugierten Lösungen, Meßzeit: 2 Minuten, pH-Wert: konstant, % Ni sorb. = a + x, zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K" in Gl. 16 über Abb. 14 wird

$\ln \frac{b}{a} \frac{(a+x)}{(b-x)} = \ln B$ für jeden Sorptionswert berechnet

Meßwerte zu Abb. 13 und Abb. 14 (Forts.)

pH 6,39 $\frac{b}{a} = 8,1$

t min	Sth. mm	%Ni sorb.	ln B	Empf.
10	219,0	12,5	0,148	100/30
20	215,0	14,2	0,293	
40	205,0	18,0	0,574	
80	186,0	25,7	1,035	
120	153,0	38,8	1,640	
160	121,5	51,4	2,145	
230	72,0	71,1	2,990	
270	39,0	84,3	3,778	
320	25,0	90,1	4,300	
380	13,0	94,9	5,000	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 250,7 mm

pH 6,50 $\frac{b}{a} = 7,33$

10	214,5	13,8	0,160	100/30
20	208,0	16,3	0,356	
40	198,5	20,2	0,618	
70	177,0	28,9	1,092	
110	138,0	44,6	1,775	
143	110,0	55,8	2,225	
177	79,5	68,1	2,750	
230	122,0	83,5	3,620	100/10
270	62,5	91,6	4,381	
320	35,0	95,3	5,000	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 248,3 mm

Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 149,0 mm

pH 6,64 $\frac{b}{a} = 5,67$

10	202,0	17,5	0,185	100/30
20	194,5	20,6	0,386	
40	180,5	26,3	0,705	
70	149,5	39,1	1,292	
106	112,5	54,9	1,920	
122	79,5	67,3	2,460	
160	55,5	77,4	2,970	
195	106,5	85,6	3,520	100/10
230	60,5	91,8	4,150	
265	28,0	96,2	4,970	

Meßwerte zu Abb. 13 und Abb. 14 (Forts.)

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 245,3 mm
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 148,0 mm

pH 6,76 $\frac{b}{a} = 4,40$

t min	Sth. mm	%Ni sorb.	ln B	Empf.
10	192,0	21,8	0,20	100/30
20	181,5	26,2	0,45	
40	160,0	34,8	0,85	
67	126,0	48,7	1,43	
92	93,5	61,9	1,37	
115	63,5	74,1	2,53	
150	116,0	84,2	3,15	100/10
175	68,0	91,3	3,83	
215	29,5	96,0	4,66	
260	9,5	98,7	5,81	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 246,0 mm
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 146,5 mm

pH 6,80 $\frac{b}{a} = 3,58$

10	182,5	26,3	0,25	100/30
20	169,5	31,6	0,50	
41	143,5	42,0	0,95	
58	119,5	51,8	1,35	
82	85,5	65,4	1,91	
92	70,5	71,5	2,20	
115	140,5	81,2	2,74	100/10
135	95,5	87,2	3,19	
185	30,5	95,9	4,43	
223	17,0	97,7	5,02	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 247,8 mm
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 149,3 mm

pH 6,87 $\frac{b}{a} = 2,89$

10	166,5	31,5	0,28	100/30
20	151,5	37,8	0,56	
30	137,5	43,4	0,80	
43	120,0	50,7	1,09	

Meßwerte zu Abb. 13 und Abb. 14 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Ni sorb.	ln B	Empf.
70	79,0	67,5	1,79	100/30
86	57,5	76,3	2,23	
108	105,0	85,5	2,84	100/10
135	59,5	91,8	3,48	
172	25,0	96,5	4,38	
201	13,0	98,2	5,06	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 243,2 mm
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 144,5 mm

pH 6,90 $\frac{b}{a} = 2,45$

10	160,5	35,0	0,28	100/30
20	144,5	41,4	0,55	
32	120,5	48,8	0,85	
41	109,0	55,9	1,13	
48	97,5	60,6	1,33	
66	65,5	73,4	1,91	
90	119,5	83,4	2,51	100/10
101	93,0	87,1	2,81	
140	29,5	95,9	4,05	
174	15,0	97,9	4,73	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 246,5 mm
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 145,5 mm

pH 6,94 $\frac{b}{a} = 2,37$

10	158,0	36,0	0,29	100/30
20	140,5	43,0	0,58	
30	119,5	51,6	0,93	
43	97,0	60,6	1,29	
53	80,5	67,4	1,59	
65	61,5	76,0	1,96	
82	123,0	83,1	2,46	100/10
110	49,5	93,2	3,48	
147	14,5	98,0	4,75	
180	6,5	99,1	5,56	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 246,5 mm
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 145,5 mm

Meßwerte zu Abb. 13 und Abb. 14 (Forts.)

pH 7,04 $\frac{b}{a} = 0,87$

t min	Sth. mm	%Ni sorb.	ln B	Empf.
10	102,5	59,1	0,23	100/30
20	82,0	67,4	0,59	
30	61,5	75,6	0,99	
41	146,0	80,5	1,29	100/10
52	110,0	85,3	1,62	
74	61,5	91,8	2,28	
100	25,5	96,6	3,21	
130	11,0	98,5	4,05	
159	4,0	99,5	5,15	

Test: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 251,2 mm
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Ni(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 149,5 mm

Tabelle zu Abb. 13

Die Nickelsorptionswerte werden nach Gl. 16 berechnet.
Die K"-Werte wurden ans Abb. 14 ermittelt.

pH	6,39	6,50	6,64	6,76	6,80
a%	11,0	12,0	15,0	18,5	21,8
b/a	8,1	7,33	5,67	4,40	3,58
K" l/mol min	13,2	15,7	18,4	21,8	23,5
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	2,11	2,71	3,75	4,95	5,43

%Ni sorb.	t min	t min	t min	t min	t min
13	15	6	-	-	-
15	27	16,5	-	-	-
18	-	-	12	-	-
20	53	38,5	19	4	-
25	-	-	-	18	7,5
30	94	73	49	29	18
40	128	101	72,5	49,5	37
50	158	127	94	68	54,5
60	189	153	116,5	87	71,5
70	223	181	140	107	90
80	263	216	170	132	113
90	325	267	214	168	148
95	382	314	255	204	179
97	-	-	284	228	207

Tabelle zu Abb. 13 (Forts.)

pH	6,87	6,90	6,94	7,04
a %	25,7	29,0	29,7	53,5
b/a	2,89	2,45	2,37	0,87
K" l/mol min	26,0	28,5	30,6	37,1
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	6,38	6,83	7,49	9,43

%Ni sorb.	t min	t min	t min	t min
30	8	-	-	-
35	-	10	8	-
40	25	17	15	-
50	41	31,5	28	-
60	56,5	46	41,5	8,5
70	73	61	56	22
80	94	80	74	39
90	125	109	100	64
95	150	135	125	87,5
97	175	154	142	-
98	-	-	155	-

K_w 20°C = 0,86 10^{-14} mol^2 l^2

Tabelle zu Abb. 15

Die Werte für $K"_{Ni\ 20^oC}$ und $a_{OH^-}(korr.)_{\ 20^oC}$ sind in der Tabelle zu Abb. 13 enthalten.

Meßwerte zu Abb. 16

t = 30°C, sonst gleiche Bedingungen wie bei Abb. 9

pH 6,60

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
21	88	26,4	56	85	29,1
28	86	28,4	66	83	30,8
38	85	29,1	67	83	30,8
39	85	29,1	80	81	32,6
55	84	30,0	82	82	31,8

Meßwerte zu Abb. 16 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
96	79	34,2	185	254"	40,6
97	80	33,4	186	253"	40,7
115	77	35,8	215	241"	43,6
116	78	35,0	248	228"	46,6
138	75	37,5	249	231"	46,0
139	75	37,5	269	224"	47,6
163	72	40,0	270	222"	48,3
164	73	39,2	437	179"	58,3
183	71	40,8	438	179"	58,3
184	71	40,8	463	173"	59,6

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 30/100, Sth.: 60 mm Sth.", Empf.: 100/100 (berechnet)

pH 6,63

33	251	28,4	319	162	53,8
34	254	27,4	320	160	54,4
48	244	30,5	321	161	54,2
49	245	30,2	335	158	54,8
50	245	30,2	336	159	54,7
76	235	33,0	360	148	57,7
77	235	33,0	361	149	57,5
98	232	33,9	382	142	59,5
99	231	34,1	383	142	59,5
100	232	33,9	420	135	61,5
112	218	37,8	422	136	61,3
133	218	37,8	436	131	61,7
152	209	40,4	437	130	61,9
153	211	39,7	438	131	61,7
154	212	39,6	458	129	62,3
175	203	42,1	459	129	62,3
176	203	42,1	478	123	64,9
177	203	42,1	479	123	64,9
198	196	44,1	497	120	65,8
199	196	44,1	498	121	65,5
200	197	43,8	520	115	67,2
218	190	45,8	521	115	67,2
219	191	45,6	560	104	70,3
220	191	45,6	561	104	70,3
244	178	49,3	580	98	72,1
245	179	49,0	581	99	71,8
260	178	49,3	582	98	72,1
261	179	49,0	23 Std.	148	57,4
262	178	49,3			

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 175,2 mm

Meßwerte zu Abb. 16 (Forts.)

pH 6,76

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
15	238	35,4	233	166	55,0
16	238	35,4	248	160	56,6
21	238	35,4	274	152	58,8
28	238	35,4	290	151	59,0
46	230	37,7	291	151	59,0
47	230	37,7	327	141	61,7
68	221	40,0	343	138	62,6
96	216	41,4	373	130	64,7
97	216	41,4	403	129	65,0
123	205	44,4	404	129	65,0
124	206	44,2	417	127	65,5
135	199	46,0	437	122	66,9
136	200	45,7	448	121	67,1
162	196	46,8	449	121	67,1
194	181	50,9	562	93	74,8
211	173	53,2	563	90	75,6
212	174	52,8	564	90	75,6
232	166	55,0	565	92	75,1

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 184,5 mm

pH 6,84

18	80"	37,1	250	148	65,1
27	78"	38,7	274	144	66,0
36	78"	38,7	301	133	68,6
51	74"	41,8	320	129	69,6
52	245	42,4	345	118	72,2
66	244	42,5	364	116	72,7
80	232	45,3	381	112	73,6
93	227	46,5	395	108	74,6
111	218	48,6	429	93	78,1
139	194	54,2	448	93	78,1
151	191	55,0	454	87	79,5
160	194	54,2	632	73	82,8
178	183	56,8	633	72	83,1
200	171	59,7	649	73,5	82,7
212	169	60,1	652	73,5	82,7
225	162	61,8	671	78	81,6

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 63,5 mm

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 212,0 mm

Meßwerte zu Abb. 16 (Forts.)

pH 6,95

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
20	190	46,6	220	113	68,3
32	185	48,0	250	103,5	70,9
40	185	48,0	260	100,5	71,8
50	178	50,0	280	96	73,0
60	171	52,0	300	92	74,1
76	165	53,6	320	85,5	76,0
80	161,5	54,6	340	83,5	76,6
92	158	55,6	346	80,5	77,4
100	154	56,8	360	78,5	77,9
116	149	58,2	380	71	80,0
120	144,5	59,4	400	71	80,0
140	139,5	60,8	410	66	80,5
160	130	63,5	430	67,5	81,0
180	124,5	65,0	450	64,5	81,9
190	122,5	65,6	470	63	82,3
200	119	66,6	485	56	84,2
212	115	67,6	510	52	85,4

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 178 mm

pH 7,02

13	221	48,6	183	139	67,7
19	221	48,6	216	126	70,7
26	216	49,8	226	119	72,3
33	215	50,0	248	118	72,6
43	211	50,9	266	110	74,4
51	203	52,8	287	107	75,1
78	191	55,6	322	95	77,9
99	176	59,1	371	72	83,3
122	167	61,2	397	70	83,7
138	160	62,8	413	67	84,4
139	160	62,8	427	61	85,8
153	149	65,3	460	54	87,4

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 215 mm

pH 7,09

23	150	58,4	46	140,5	61,0
36	145	59,6	52	135	62,4
42	140,5	61,0	60	133	63,0

Meßwerte zu Abb. 16 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
70	127	64,8	218	73,5	79,6
80	123	65,8	240	67,5	81,2
99	115	68,0	276	58	83,9
110	111	69,2	308	51,5	85,7
124	104	71,2	339	46	87,3
148	100	72,3	359	43	88,0
152	93	74,1	423	34	90,5
172	87	75,8	474	29,5	91,8
194	80	77,8	506	28	92,2
199	79,5	78,0			
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 180 mm					
pH 7,14					
17	147	62,7	258	200"	82,4
25	142	64,0	259	201"	82,4
35	139	64,8	281	175"	84,7
37	139	64,8	299	172"	84,9
55	132	66,5	324	151"	86,7
76	133	66,3	325	150"	86,7
78	122	69,0	344	132"	88,4
79	123	68,8	375	112"	90,2
99	115	70,8	409	109"	90,4
119	103	73,8	410	109"	90,4
120	104	73,6	427	97"	91,5
134	100	74,6	443	113"	90,1
161	85	78,4	455	118"	89,7
165	86	78,2	456	121"	89,4
196	77	90,5	457	120"	89,5
197	77	80,5	462	118"	89,7
210	74	81,2	465	118"	89,7
211	74	81,2	468	122"	89,3
213	214"	81,2	475	130"	88,6
214	213"	81,3	477	128"	88,7
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 197 mm					
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 238 mm					
pH 7,25					
17	144	66,1	43	128	69,8
26	141	66,7	57	121	71,5
34	132	68,9	61	120	71,7

Meßwerte zu Abb. 16 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
84	106	75,0	230	176"	86,2
93	103	75,7	246	166"	86,9
108	95	77,6	247	164"	87,1
138	90	81,1	308	152"	88,0
167	73	82,8	309	152"	88,0
168	73	82,8	333	102"	92,0
184	68	84,0	334	103"	91,1
185	69	83,7	350	101"	92,1
199	63	85,1	360	94"	92,6
200	191"	85,0	423	82"	93,6
201	191"	85,0	1368	236"	81,4
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 212,0 mm					
Test: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf": 100/10, Sth": 127,3 mm					
pH 7,58					
18	101	71,2	184	177"	94,9
28	88	74,7	214	166"	95,2
29	88	74,7	267	118"	96,6
42	74	78,7	306	108"	96,9
51	69	80,2	307	107"	96,9
53	230'	80,2	362	117"	96,6
64	193'	83,4	363	118"	96,6
65	194'	83,3	394	130"	96,3
74	180'	84,5	395	132"	96,2
87	151'	87,0	431	155"	95,5
103	126'	89,2	432	155"	95,5
131	95'	91,8	465	180"	94,8
155	77'	93,4	480	186"	94,7
183	58'	95,0			
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 174,0 mm					
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf": 100/30, Sth": 232,3 mm					
Test: $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf": 100/10, Sth": 173,5 mm					
pH 7,66					
8	134	86,9	36	71	93,1
14	123	87,9	37	114'	93,0
15	123	87,9	44	189'	93,9
25	90	91,2	51	157'	94,9
31	81	92,1	58	136'	95,5

Meßwerte zu Abb. 16 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
65	117'	96,2	142	130"	98,7
71	106'	96,5	159	111"	98,9
81	88'	97,1	178	90"	99,1
98	71'	97,7	222	85"	99,2
113	61'	98,0	310	191"	98,4
141	39'	98,7			

Test: $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 51,0 mm
Test: $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf': 100/10, Sth': 152,0 mm
Test: $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf": 100/3 , Sth": 101,5 mm

Meßwerte zu Abb. 17

t = 40°C, sonst gleiche Bedingungen wie bei Abb. 9

pH 6,40

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
20	196	16,5	210	136	42,1
25	195	17,0	220	134	42,9
32	192	18,3	230	134	42,8
40	187	20,5	250	132	43,8
50	187	20,5	265	132	43,8
60	183	22,0	275	132	43,8
70	178	24,3	285	133	43,4
80	174	25,9	300	134	42,9
90	173	26,4	310	133	43,4
102	168	28,5	361	133	43,4
110	165	29,6	362	135	42,5
120	159	32,3	377	133	43,4
130	155	34,0	416	136	42,1
140	154	34,4	460	137	41,6
150	151	35,7	480	140	40,4
160	147	37,4	483	141	40,0
171	145	38,3	495	141	40,0
183	143	39,1	496	141	40,0
190	138	41,2	511	141	40,0
201	137	41,6	530	144	38,7

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth. 117,5 mm

Meßwerte zu Abb. 17 (Forts.)

pH 6,57

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
24	175	26,5	277	103	56,8
30	172	27,7	306	104	56,3
40	167	29,9	307	107	55,1
50	162	31,9	308	106	55,5
60	158	33,6	309	106	55,5
70	153	35,7	320	107	55,1
80	147	38,2	321	106	55,5
90	141	41,7	322	106	55,5
100	136	42,9	323	106	55,5
101	136	42,9	335	108	54,6
135	121	49,1	336	108	54,6
145	119	50,0	353	111	53,4
150	118	50,4	354	110	53,8
160	117	50,9	355	109	54,3
170	113	52,6	375	113	52,6
180	111	53,4	376	113	52,6
190	111	53,4	377	113	52,6
200	109	54,3	394	115	51,7
210	108	54,6	395	116	51,4
220	105	55,9	425	120	49,6
234	103	56,8	447	120	49,6
240	104	56,3	465	122	48,8
250	104	56,3	480	125	47,5
266	104	56,3	481	124	47,9

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 119 mm

pH 6,69

23	159	34,0	190	72	70,1
30	152	37,0	200	71	70,5
40	145	39,7	210	72	70,1
52	137	43,1	220	74	69,3
75	118	51,0	230	75	68,8
80	117	51,4	243	77	68,0
90	110	54,3	250	79	67,2
106	98	59,4	260	80	66,8
123	93	61,4	270	83	65,5
135	88	63,4	280	84	65,1
150	83	65,5	290	86	64,3
160	81	66,4	300	87	63,8
170	77	68,0	310	90	62,7
180	74	69,3	320	91	62,2

Meßwerte zu Abb. 17 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
330	92	61,8	420	100	58,5
359	96	60,2	440	103	57,3
385	98	59,3	460	103	57,3
405	101	58,1	470	105	56,4
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 120,5 mm					
pH 6,86					
16	128"	42,8	230	165	77,8
22	123"	45,0	242	171	77,0
30	122"	45,5	253	178	76,1
40	118"	47,3	261	185	75,1
50	108"	51,7	272	190	74,5
60	101"	54,9	273	190	74,5
70	94"	58,0	288	196	73,7
81	87"	61,1	301	202	72,8
90	81"	63,9	315	208	72,1
100	76"	66,0	330	213	71,4
111	71"	68,3	346	217	70,9
120	66"	70,6	361	220	70,4
121	221	70,3	378	226	69,7
130	204	72,6	399	230	69,1
140	192	74,2	410	235	68,5
150	174	76,6	420	238	68,0
163	157	78,9	441	239	67,9
170	151	79,7	460	241	67,6
180	148	80,1	475	247	66,8
191	149	80,0	491	251	66,2
220	158	78,8	510	255	65,7
221	164	78,0			
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 111,9 mm					
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 148,8 mm					
pH 6,96					
21	101"	55,5	62	239	68,3
28	96"	57,6	70	218	71,1
35	92"	59,4	83	191	74,7
40	88"	61,2	90	178	76,4
45	83"	63,4	100	164	79,3
50	79"	65,1	110	147	80,5
60	72"	68,2	120	137	81,8

Meßwerte zu Abb. 17 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
130	122	83,8	240	145	80,8
142	109	85,5	250	147	80,5
150	103	86,3	260	148	80,4
160	103	86,3	270	150	80,1
170	111	85,3	280	156	79,3
183	115	84,8	290	158	79,1
190	120	84,1	297	160	78,8
202	128	83,0	386	181	76,0
211	132	82,5	387	182	75,9
220	135	82,1	400	187	75,2
230	143	81,0	410	191	74,7
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 151,0 mm					
Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 113,5 mm					
pH 7,06					
18	250	66,9	186	82	89,1
25	241	68,0	195	86	88,6
35	222	70,6	211	90	88,1
46	200	73,5	221	96	87,3
56	180	76,1	230	101	86,6
60	171	77,3	250	104	86,2
70	150	80,1	270	109	85,5
80	133	82,4	290	114	84,9
99	109	85,6	300	118	84,4
110	97	97,1	323	123	83,7
120	88	88,3	335	124	83,5
130	82	89,1	360	128	83,0
144	75	90,1	375	135	82,1
145	76	89,9	390	135	82,1
150	74	90,3	418	138	81,7
160	74	90,3	435	141	81,3
175	77	89,9	450	147	80,5
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 151 mm					
pH 7,19					
11	162	79,1	30	125	83,9
15	158	79,6	35	110	85,8
16	158	79,6	40	103	86,7
21	146	81,2	45	95	87,7
25	137	82,3	50	87	88,8

Meßwerte zu Abb. 17 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
56	81	89,6	109	42	94,6
60	75	90,3	120	40	94,9
67	66	91,5	139	42	94,6
73	62	92,0	140	43	94,5
77	57	92,7	162	45	94,2
80	55	92,9	170	50	93,6
87	50	93,6	171	50	93,6
96	46	94,1	179	63	91,9
102	43	94,5	180	63	91,9
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 155 mm					
pH 7,31					
15	109"	85,5	151	102	95,5
20	101"	86,5	161	105	95,3
21	101"	86,5	171	116	94,9
25	96"	87,2	182	125	94,5
30	85"	88,7	190	125	94,5
35	91"	87,9	191	126	94,4
43	68"	90,9	200	133	94,1
44	203	91,0	210	141	93,7
50	172	92,4	215	145	93,6
51	172	92,4	240	153	93,2
75	108	95,2	250	158	93,0
80	99	95,6	266	168	92,6
85	92	95,8	284	173	92,3
90	89	96,1	300	179	92,1
95	85	96,2	315	180	92,0
100	81	96,4	337	184	91,8
110	80	96,5	338	186	91,7
115	81	96,4	350	191	91,5
120	84	96,3	370	196	91,3
131	88	96,1	387	199	91,2
140	94	95,8			
Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 150,3 mm					
Test: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 225,0 mm					
pH 7,37					
16	240	89,0	35	153	93,0
20	220	89,9	40	138	93,7
25	195	91,1	45	126	94,2
30	176	91,9	50	112	94,9

Meßwerte zu Abb. 17 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
55	103	95,3	170	106	95,1
60	94	95,7	178	109	95,0
65	85	96,1	185	118	94,6
76	71	96,7	190	118	94,6
80	70	96,8	195	120	94,5
87	65	97,0	200	123	94,4
90	64	97,1	207	128	94,1
95	63	97,1	215	132	93,9
100	62	97,2	220	135	93,8
105	63	97,1	230	138	93,7
110	66	97,0	240	143	93,4
115	69	96,8	251	146	93,3
121	75	96,6	265	154	92,9
125	69	96,8	281	159	92,7
130	81	96,3	290	162	92,6
135	85	96,1	300	165	92,4
140	88	96,0	310	167	92,3
145	89	95,9	320	170	92,2
150	91	95,8	335	177	91,9
151	93	95,6	350	180	91,7
156	96	95,6	358	182	91,7
161	101	95,4	359	181	91,7
165	104	95,2			

Test: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/10, Sth.: 218 mm

Meßwerte zu Abb. 18

t = $50^{o}C$, sonst gleiche Bedingungen wie bei Abb. 9

pH 6,51

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
16	129	50,1	81	99	61,8
20	124	52,1	85	100	61,4
25	120	53,6	90	102	61,0
30	111	57,1	100	106	59,1
35	104	59,9	110	110	57,5
40	99	61,8	130	112	56,8
45	96	62,9	130	115	55,6
50	96	62,9	140	116,5	55,0
58	93	64,1	150	120	53,6
65	95	63,3	160	122	52,9
70	96	62,9	170	124	52,1
75	99	61,8	182	125,5	51,6

Meßwerte zu Abb. 18 (Forts.)

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 129,3 mm

pH 6,66

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
15	83	65,8	96	79	67,4
20	78	67,8	100	81	66,6
25	71	70,7	110	86	64,5
26	235"	70,9	120	88	63,7
30	225"	72,1	130	91	62,5
35	208"	74,2	140	93	61,6
45	192"	76,2	152	96	60,4
50	192"	76,2	160	99	59,2
55	193"	76,1	170	101	58,4
60	205"	74,6	180	102	58,0
65	210"	74,0	190	103	57,8
70	211"	73,9	201	105	56,7
75	211"	73,9	210	105	56,7
86	224"	72,2	221	106	56,3
95	79	67,4			

Test: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/100, Sth.: 121,5 mm

Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 161,7 mm

pH 6,82

20	154	80,9	80	155	80,8
25	146	81,9	90	160	80,2
35	117	85,5	100	181	77,6
40	121	85,0	110	189	76,6
45	120	85,2	121	194	76,0
50	125	84,5	120	211	73,9
55	123	84,8	140	216	73,3
60	127	84,3	155	226	72,0
65	144	82,2	170	231	71,4
66	143	82,3	185	235	70,9
70	147	81,8	200	241	70,2

Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 161,7 mm

pH 6,94

10	145	82,1	25	110	86,4
15	137	83,1	30	94	88,4
20	122	84,9	35	89	89,1

Meßwerte zu Tabelle 18 (Forts.)

t min	Sth. mm	%Co sorb.	t min	Sth. mm	%Co sorb.
40	86	89,4	90	130	84,0
45	85	89,5	95	133	83,6
50	90	88,9	100	135	83,4
55	94	88,4	110	144	82,3
56	94,5	88,3	120	149	81,6
61	101	87,5	130	154	81,0
66	108	86,7	140	159	80,4
70	111	86,3	152	165	79,6
75	116	85,7	160	169	79,1
80	122	85,0	170	174	78,6
86	127	84,4	177	175	78,5

Test: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l $Co(ClO_4)_2$, Empf.: 100/30, Sth.: 162,3 mm

Tabelle zu Abb. 9

Die Kobaltsorptionswerte werden nach Gl. 16 berechnet.
Die K"-Werte wurden nach Gl. 18 ermittelt.

pH	6,48	6,75	6,91	7,03
a %	20,0	32,0	40,0	49,0
b/a	4,000	2,215	1,500	1,040
K" l/mol min	1,20	1,30	1,45	1,55
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	2,60	4,84	6,99	9,22

%Co sorb.	t min	t min	t min	t min
22	100	-	-	-
25	240	-	-	-
27	326	-	-	-
30	450	-	-	-
32	527	-	-	-
35	-	103	-	-
40	-	268	-	-
42	-	331	57	-
45	-	425	141	-
47	-	487	197	-
50	-	-	280	26
55	-	-	418	154
57	-	-	474	-
60	-	-	560	287
65	-	-	-	424
67	-	-	-	482

Tabelle zu Abb. 9 (Forts.)

pH	7,15	7,25	7,38	7,46
a %	57,0	63,0	72,0	76,0
b/a	0,754	0,587	0,389	0,316
K" l/mol min	1,70	1,85	2,10	2,30
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	12,14	15,29	20,63	24,80

%Co sorb.	t min	t min	t min	t min
60	72	-	-	-
65	198	47	-	-
70	332	170	-	-
75	480	306	74	-
80	-	461	211	71
82	-	531	-	-
85	-	-	376	176
88	-	-	499	-
90	-	-	-	316
95	-	-	-	543

K_w 20°C = 0,86 10^{-14} mol^2 l^2

Tabelle zu Abb. 16

Die Kobaltsorptionswerte werden nach Gl. 16 berechnet.
Die K"-Werte wurden nach Gl. 18 und graphisch ermittelt.

pH	6,60	6,63	6,76	6,84
a %	26,0	28,0	34,0	36,0
b/a	2,85	2,57	1,94	1,78
K" l/mol min	3,50	3,40	3,50	4,40
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	7,52	8,06	10,88	13,08

%Co sorb.	t min	t min	t min	t min
30	57	29	-	-
35	122	96	-	-
40	183	158	74	39
45	242	218	132	85
50	300	278	189	131
55	357	337	247	177

Tabelle zu Abb. 16 (Forts.)

%Co sorb.	t min	t min	t min	t min
60	415	397	305	223
65	-	464	366	271
70	-	526	431	324
75	-	-	503	381
80	-	-	-	446

pH	6,95	7,02	7,09	7,14
a %	44,0	47,0	55,0	60,0
b/a	1,270	1,130	0,818	0,667
K" l/mol min	4,50	4,70	5,25	5,10
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	16,84	19,79	23,25	26,09

%Co sorb.	t min	t min	t min	t min
50	53	26	-	-
55	98	69	-	-
60	143	112	39	-
65	191	157	80	42
70	241	206	123	87
75	297	260	171	136
80	361	321	226	192
85	439	395	292	261
90	-	493	380	351
95	-	-	523	497

pH	7,25	7,58	7,66
a %	64,0	69,0	85,0
b/a	0,563	0,449	0,176
K" l/mol min	5,80	11,8	23,0
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	33,6	71,9	86,4

%Co sorb.	t min	t min	t min
70	47	4	-
75	90	25	-
80	140	50	-
85	200	79	-
90	280	118	20

Tabelle zu Abb. 16 (Forts.)

%Co sorb.	t min	t min	t min
95	408	182	52
96	-	-	62
98	-	262	93
99	-	322	-
99,8	-	-	194

K_w 30°C = 1,89 10^{-14} mol^2 l^2

Tabelle zu Abb. 17

Die Kobaltsorptionswerte werden nach Gl. 16 berechnet.
Die K"-Werte wurden nach Gl. 18 und graphisch ermittelt.

pH	6,40	6,57	6,69	6,86	6,96
a %	14,0	22,0	32,0	37,0	50,0
b/a	6,14	3,55	2,13	1,70	1,00
K" l/mol min	8,0	9,0	9,7	11,3	12,6
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	8,7	12,9	17,0	25,2	31,7

%Co sorb.	t min	t min	t min	t min	t min
17	28	-	-	-	-
20	53	-	-	-	-
25	89	19	-	-	-
30	121	46	-	-	-
35	149	71	14	-	-
40	176	96	36	11	-
45	-	118	57	29	-
50	226	141	78	47	-
55	-	-	98	65	16
60	277	186	120	82	32
65	-	-	142	102	49
70	332	234	165	121	67
75	-	-	-	144	87
80	400	294	220	170	110
85	-	-	-	-	137
87	-	-	-	-	151
90	501	385	304	241	174
94	-	-	-	290	218
96	-	493	-	-	-
98	-	-	479	-	-
99	-	-	-	453	364

Tabelle zu Abb. 17 (Forts.)

pH	7,06	7,19	7,31	7,37
a %	60,0	76,0	81,0	85,0
b/a	0,667	0,316	0,234	0,176
K" l/mol min	14,3	17,1	20,5	23,4
a_{OH^-}(korr) 10^{-8} mol/l	40,0	53,9	71,1	81,6

%Co sorb.	t min	t min	t min	t min
65	15	-	-	-
70	31	-	-	-
75	48	-	-	-
80	68	14	-	-
85	93	34	13	-
87	-	44	22	7
90	125	61	36	20
92	-	75	48	30
94	-	94	63	43
96	193	119	84	62
98	-	160	119	92
99	293	201	153	122

$K_{w\ 40^oC} = 3{,}48\ 10^{-14}\ mol^2\ l^2$

Tabelle zu Abb. 19

Die Werte für $K"_{Co\ 20^oC,\ 30^oC,\ 40^oC}$ und für a_{OH^-}(korr.) 20^oC, 30^oC, 40^oC sind in den Tabellen zu Abb. 9, Abb. 16 und Abb. 17 enthalten.

Tabelle zu Abb. 21

Aus Abb. 19 ergeben sich die folgenden "pH-neutralen" Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K_A und K_B der Gl. 22.

t °C	1/T $^oK^{-1}$	K_A $min^{-1} \cdot 10^7$	ln K_A	K_B l/mol min	ln K_B
20	3,411	0,48	15,38	1,1	0,095
30	3,299	0,97	16,09	2,7	0,99
40	3,193	2,10	16,86	6,0	1,79

Tabelle zu Abb. 22 und Abb. 23

Die Meßwerte wurden der Diplomarbeit von J. Hahn S. 80 - 83 (7) entnommen. Der Quotient $\log \frac{a_{Co\ sorb.}}{a_{Co^{2+}}}$ wurde direkt vom Rechner abgelesen (H.P.35).

Tabelle zu Abb. 24 und Abb. 25

Die Meßwerte wurden der Diplomarbeit von M. Völtz S. 54 (62) entnommen. Der Quotient $\log \frac{a_{Cd\ sorb.}}{a_{Cd^{2+}}}$ wurde direkt vom Rechner abgelesen.

Tabelle zu Abb. 26

Die Meßwerte wurden der Diplomarbeit von M. Scheffler S. 50 (63) entnommen. Der Quotient $\log \frac{a_{Sr\ sorb.}}{a_{Sr^{2+}}}$ wurde direkt vom Rechner abgelesen.

Tabelle zu Abb. 27

Die Meßwerte für die Sorption der Ni-Ionen bei t = 0 min sind der Tabelle zu Abb. 13 (S. 120 - 121) unter dem Stichwort a % zu entnehmen. Der Quotient $\log \frac{a_{Ni\ sorb.}}{a_{Ni^{2+}}}$ entspricht dem Logarithmus des reziproken Wertes von b/a in derselben Tabelle.

Tabelle zu Abb. 28

Die Meßwerte für die Sorption der Co-Ionen bei t = 0 min sind den Tabellen zu Abb. 9, Abb. 16, und Abb. 17 (S. 134 - 138) unter dem Stichwort a % zu entnehmen. Der Quotient $\log \frac{a_{Co\ sorb.}}{a_{Co^{2+}}}$ entspricht dem Logarithmus des reziproken Wertes von b/a in denselben Tabellen.

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Dem Direktor dieses Instituts, Herrn Professor Dr. Werner Schulze, sei herzlich für seine verständnisvolle Förderung und die ständige Diskussionsbereitschaft gedankt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Jürgen Simon für die vielen wertvollen und anregenden Diskussionen und die stetige und unermüdliche Betreuung, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern und Kollegen, insbesondere meiner Frau, Frl. Reinke, Frau Oguntke, Herrn Herrmann, Herrn Schuchhardt, Herrn Bernhard, Herrn Bredow und Herrn Thau für ihre Bemühungen und Freundlichkeit.

Lebenslauf

Geburt	5. Mai 1941 in Duisburg - Wedau
Eltern	Peter Hahn, geb. 1904, Werkmeister Amalie Hahn, geb. 1904, Hausfrau
Schule und Beruf	1947 - 1951 Volksschule in Duisburg - Wedau 1951 - 1957 Mittelschule in Duisburg - Wanheimerort 1957 - 1960 Chmielaborantenlehre bei der Duisburger - Kupferhütte und Abschlußprüfung 1960 - 1962 Chemielaborant bei der Duisburger - Kupferhütte und Handelslabor Dr. Großmann 1962 - 1964 Institut zur Erlangung der Hochschulreife in Essen und Reifeprüfung
Studium	1964 - 1969 Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin 1966 Vordiplom 1969 Hauptdiplom 1969 - 1970 Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Werner Schulze und Dr. Jürgen Simon Seit 1970 Assistententätigkeit am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin und Arbeit an der vorliegenden Dissertation